SYNTHESE, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN EINDIMENSIONALER POLYMERER ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
FRANK KUBEL
aus Nürtingen

1983

SYNTHESE, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN EINDIMENSIONALER POLYMERER ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
FRANK KUBEL
aus Nürtingen

1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	29. April 1983
Dekan:	Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. J. Strähle
2. Berichterstatter:	Priv.Doz.Dr. I.-P. Lorenz

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen und am Centre National de la Recherche Scientifique in Toulouse angefertigt.

Ich danke Herrn Professor Dr.

Joachim S t r ä h l e

für das Thema dieser Arbeit, für seine wertvollen Beiträge und für seine ständige Diskussionsbereitschaft.

ABSTRACT

KUBEL, FRANK

SYNTHESE, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN EINDIMENSIONALER POLYMERER ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE

Polymere Komplexe mit quadratisch planarem Ligandensystem und zweibindigem organischen Brückenliganden können mit Bis(dimethylglyoximato)- bzw Bis(diphenylglyoximato)-Kobalt/Eisen(II) und Pyrazin bzw 4,4'-Bipyridin dargestellt werden. Die Kristallstrukturen von $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$ und $(Co(dmgH)_2bpy \times 2MeOH)_\infty$ zeigen eine entsprechende Polymerstruktur, in der jedoch lange Kobalt-Stickstoff Abstände von 224 pm bzw 228 pm Wechselwirkungen zwischen den planaren Ligandensystemen ausschließen. Die mithilfe von Pulverdiagrammen gelöste Struktur von $(Fe(dmgH)_2pyz)_\infty$ weist einen kürzeren Fe-N Abstand von 200 pm auf.

Mit dem zweibindigenden abgewinkelten Brückenliganden Pyrazolat(-1) wurde die polymere Verbindung $(Fe(pol)_3)_\infty$ hergestellt, in der Eisen(III)atome von jeweils drei Pyrazolatmolekülen zu Ketten verknüpft sind.

Der planare Komplex Bis(dimercaptoisotrithion) Eisen(III)(-1 mit NBu_4^+ als Gegenion ist oxidierbar und bildet dann einen schwach leitenden dotierten charge transfer Komplex. Mit Tetrathiofulvalen wird ein ebenfalls schwach leitender Donor-Akzeptor Komplex gebildet. In der Struktur sind Donor und Akzeptor in der Anordnung DADADA gestapelt.

Das oxidierte Produkt formt mit Pyrazin eindimensional polymere Komplexe.

Mein Dank gilt allen derzeitigen und ehemaligen Kollegen, die mir hilfreich zur Seite standen.
Herrn D. de Montauzon möchte ich für die Aufnahme der Polarogramme danken.
Mein Dank gilt weiterhin Frau R.Hüpper für die Anfertigung der Röntgenaufnahmen.

Die bei der Lösung der Röntgenstrukturen angefallenen F_o/F_c Listen sind bei Herrn Professor Dr. Joachim Strähle, Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,D-7400 Tübingen hinterlegt.

Der Inhalt dieser Arbeit ist auszugsweise veröffentlicht unter:

1. F.KUBEL, J.STRÄHLE; Z.Naturforsch. 36b,441 (1981)

2. F.KUBEL, J.STRÄHLE; Z.Naturforsch. 37b,272 (1982)

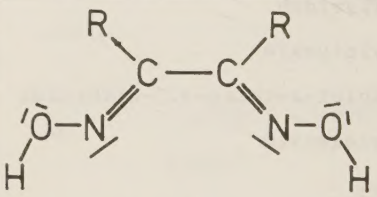
3. F.KUBEL, J.STRÄHLE; Z.Naturforsch. 38b,258 (1983)

4. F.KUBEL, L.VALADE, J.STRÄHLE, P.CASSOUX; C.R.Acad.Sc.Paris Série II, 295,179 (1982)

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

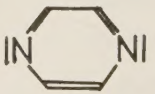
bpy	4,4'-Bipyridin
$dmgH_2$	Dimethylglyoxim
dmit	1.3-Dithiol-2-thion-4.5-dithiolat
$dpgH_2$	Diphenylglyoxim
IR	Infrarot
M	Metall
NBu_4^+	n-Butylammonium
Pc	Phthalocyanin
polH	Pyrazol
pyr	Pyridin
THF	Tetrahydrofuran
TTF	Tetrathiofulvalen

Verwendete Liganden:

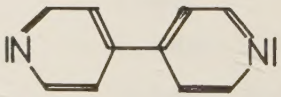


$R = CH_3$: $dmgH_2$

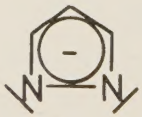
$R = C_6H_5$: $dpgH_2$



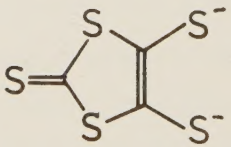
pyz



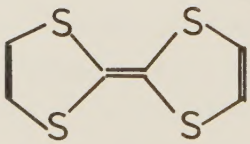
bpy



pol^-



$dmit^{--}$



TTF

0. INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
I.	ALLGEMEINER ÜBERBLICK UND PROBLEM-STELLUNG	1
II.	POLYMERE KOMPLEXE MIT QUADRATISCH PLANAREM LIGANDENSYSTEM UND EINEM BRÜCKENLIGANDEN	7
II.1.	DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$	7
II.2.	DAS IR- UND FIR-SPEKTRUM VON $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$	7
II.3.	MAGNETISCHES VERHALTEN VON $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$	9
II.4.	THERMISCHE STABILITÄT VON $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$	9
II.5.	STRUKTURBESTIMMUNG VON $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$	10
II.5.1.	DARSTELLUNG GEEIGNETER EINKRISTALLE	10
II.5.2.	KRISTALLDATEN UND RAUMGRUPPE VON $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$	10
II.5.3.	DISKUSSION DER STRUKTUR VON $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$	16
II.6.	DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON $(Co(dmgH)_2bpy)_\infty$	19
II.7.	INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN VON $(Co(dmgH)_2bpy)_\infty$	19
II.8.	THERMISCHE STABILITÄT VON $(Co(dmgH)_2bpy)_\infty$	19
II.9.	STRUKTURBESTIMMUNG VON $(Co(dmgH)_2bpy \times 2MeOH)_\infty$	20

II.9.1.	DARSTELLUNG GEEIGNETER EINKRISTALLE	20
II.9.2.	KRISTALLDATEN UND RAUMGRUPPE VON $(Co(dmgH)_2bpy \times 2MeOH)_\infty$	20
II.9.3.	DISKUSSION DER STRUKTUR VON $(Co(dmgH)_2bpy \times 2MeOH)_\infty$	22
II.10.	BESTIMMUNG DES POLYMERISATIONSGRADES VON $(Fe(dmgH)_2pyz)_\infty$	28
II.11.	STRUKTURBESTIMMUNG VON $(Fe(dmgH)_2pyz)_\infty$	30
II.12.	DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON $(Co(dpgH)_2pyz)_\infty$	33
II.13.	DARSTELLUNG VON $(Co(dpgH)_2bpy)_\infty$	33
II.14.	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	34
III.	UNTERSUCHUNG AM DREIFACH ÜBERBRÜCKTEN SYSTEM $(Fe(pol)_3)_\infty$	39
III.1.	DARSTELLUNG VON $(Fe(pol)_3)_\infty$	39
III.2.	INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG VON $(Fe(pol)_3)_\infty$ UND $Fe(Hpol)_3Cl_3 \times HCl$	39
III.2.1.	FIR-SPEKTRUM VON $Fe(Hpol)_3Cl_3 \times HCl$	40
III.3.	ELEMENTARANALYSE VON $(Fe(pol)_3)_\infty$	42
III.4.	FIR-SPEKTRUM VON $(Fe(pol)_3)_\infty$	43
III.5.	THERMISCHE STABILITÄT VON $(Fe(pol)_3)_\infty$	43
III.6.	MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN VON $(Fe(pol)_3)_\infty$	44
III.7.	AUSWERTUNG DER MÖSSBAUERSPEKTREN	44
III.8.	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	45

IV.	KOMPLEXE DES EISENS MIT DEM QUADRATISCH PLANAREN LIGANDENSYSTEM 1.3-Dithiol-2-thion-4.5-dithiolat (dmit)	46
IV.1.	DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON $Fe(dmit)_2NBu_4$	46
IV.2.	INFRAROTSPEKTRUM VON $Fe(dmit)_2NBu_4$	46
IV.3.	POLAROGRAPHIE VON $Fe(dmit)_2NBu_4$	47
IV.4.	MAGNETISMUS VON $Fe(dmit)_2NBu_4$	50
IV.5.	MÖSSBAUERSPEKTRUM VON $Fe(dmit)_2NBu_4$	50
IV.6.	RAMAN-SPEKTRUM VON $Fe(dmit)_2NBu_4$	51
IV.7.	DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON $Fe(dmit)_2$	52
IV.7.1.	OXIDATION VON $Fe(dmit)_2NBu_4$ IN ACETON MIT JOD	52
IV.7.2.	OXIDATION VON $Fe(dmit)_2NBu_4$ IN ACETONITRIL MIT JOD	52
IV.7.3.	OXIDATION VON $Fe(dmit)_2NBu_4$ IN CHLOROFORM MIT JOD	53
IV.7.4.	ELEKTROCHEMISCHE OXIDATION VON $Fe(dmit)_2NBu_4$	53
IV.7.4.1.	AUFBAU UND BETRIEB EINER ELEKTROLYSEZELLE	54
IV.8.	INFRAROTSPEKTRUM DER PARTIELL OXIDIERTEN VERBINDUNG	57
IV.9.	RAMAN-SPEKTRUM VON $Fe(dmit)_2$	58
IV.10.	MAGNETISCHES VERHALTEN VON $Fe(dmit)_2$	59
IV.11.	MÖSSBAUERSPEKTRUM VON $Fe(dmit)_2$	59

IV.12.	LEITFÄHIGKEITSMESSUNG VON $Fe(dmit)_2$	61
IV.13.	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	62
V.	CHARGE-TRANSFERKOMPLEXE MIT $Fe(dmit)_2$	65
V.1.	DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON $Fe(dmit)_2TTF$	65
V.2.	INFRAROTSPEKTRUM VON $Fe(dmit)_2TTF$	65
V.3.	BESTIMMUNG DER LEITFÄHIGKEIT VON $Fe(dmit)_2TTF$	66
V.4.	MÖSSBAUERSPEKTRUM VON $Fe(dmit)_2TTF$	66
V.5.	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	68
VI.	DARSTELLUNG EINES EINDIMENSIONALEN POLYMEREN KOMPLEXES MIT $Fe(dmit)_2$ ALS QUADRATISCH PLANAREM LIGANDENSYSTEM UND PYRAZIN ALS BRÜCKENLIGANDEN	72
VI.1.	REAKTION DES OXIDIERTEN KOMPLEX-SYSTEMS $Fe(dmit)_2$ MIT PYRAZIN	72
VI.2.	MÖSSBAUERSPEKTRUM VON $(Fe(dmit)_2 \times (CH_3)_2CO \times pyz)_\infty$	73
VI.3.	LEITFÄHIGKEIT VON $(Fe(dmit)_2 \times (CH_3)_2CO \times pyz)_\infty$	73
VI.4.	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	74
VII.	EXPERIMENTELLER TEIL	75
VII.1.	ALLGEMEINE DARSTELLUNG DER Bis(dimethyl- und diphenylglyoximato) KOMPLEXE MIT PYRAZIN BZW 4,4'-BIPYRIDIN ALS BRÜCKENLIGAND	75
VII.1.1.	DARSTELLUNG DER MONOMEREN VERBINDUNG $Fe(dmgH)_2(pyz)_2$	76

VII.1.2.	POLYMERISATIONSREAKTION DER MONOMEREN VERBINDUNG	76
VII.2.	DARSTELLUNG VON $(Fe(pol)_3)_\infty$	77
VII.3.	DARSTELLUNG VON $Fe(Hpol)_3Cl_3 \times HCl$	77
VII.4.	DARSTELLUNG VON $Fe(dmit)_2NBu_4$	78
VII.5.	DARSTELLUNG VON $Fe(dmit)_2$	78
VII.5.1.	HETEROGENE REAKTION	78
VII.5.2.	HOMOGENE REAKTION	79
VII.5.3.	DARSTELLUNG DURCH ELEKTROCHEMISCHE OXIDATION	79
VII.6.	DARSTELLUNG VON $Fe(dmit)_2TTF$	79
VII.7.	DARSTELLUNG VON$(Fe(dmit)_2 \times (CH_3)_2CO \times pyz)_\infty$	80
VIII.	VERWENDETE RECHENPROGRAMME	81
IX.	LITERATURZITATE	83

I. ALLGEMEINER ÜBERBLICK UND PROBLEMSTELLUNG.

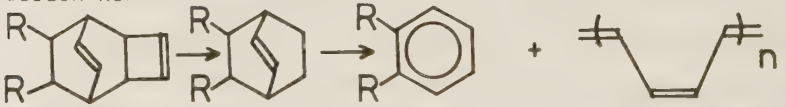
I.1 EIGENSCHAFTEN, SYNTHESEN UND STRUKTUREN EINDIMENSIONALER METALLKOMPLEXE

Seit dem 18. Jahrhundert ist bekannt, daß Metalle das Phänomen der elektrischen Leitung zeigen. Dabei werden Elektronen im elektrischen Feld relativ unabhängig von den dazugehörigen Rumpfelektronen bewegt und stehen zum Ladungs- bzw Energietransport zur Verfügung. Als 1911 die Heliumverflüssigung gelang, konnte beobachtet werden, daß einige Metalle bei tiefen Temperaturen den elektrischen Strom ohne Widerstandsverluste transportieren. Anders als beim Stromfluß bei Raumtemperatur spielen hierbei die Rumpfatome eine entscheidende Rolle. 1957 konnten Bardeen, Cooper und Schrieffer[1] eine Theorie aufstellen, nach der eine Gitterverzerrung die Elektronen zu Paaren koppelt. Die Elektronen eines Paars bewegen sich mit gleicher Geschwindigkeit aber entgegengesetzter Richtung durch das Gitter. Eine leichte Verschiebbarkeit des Schwerpunktes dieser Cooperpaare bewirkt die elektrische Leitung. Die Temperatur, bei der normale elektrische Leitung in Supraleitung übergeht, wird Sprungtemperatur T_c genannt. Ihr höchster Wert wurde bisher bei Nb_3Ge mit 23.2 K gefunden. Da die starken Gitterschwingungen bei hohen Temperaturen eine Wechselwirkung zwischen Elektronen und Atomrümpfen ausschließen, schlug Little (2) 1964 einen alternativen Mechanismus der Supraleitfähigkeit vor. Da hierbei die Cooperpaarbildung durch eine Kette von Kohlenstoffatomen und

durch polarisierbare Seitenketten hervorgerufen wird, soll Supraleitung sogar bei Raumtemperatur möglich sein. Eindimensionale elektrische Leiter, bei denen der Stromtransport entlang einer Atomkette erfolgt, finden daher besonderes Interesse. [3)-8)]

I.2. ÜBERSICHT ÜBER DIE CHEMIE EINDIMENSIONALER ELEKTRISCHER LEITER UND ORGANISCHER METALLE.

Man kann unterscheiden zwischen Verbindungen mit rein organischen Komponenten, Charge Transferkomplexen, metallorganischen Komplexen und rein anorganischen Leitern.
Zu der ersten Gruppe gehört das Polyacetylen, welches von Edwards und Feast auf folgendem Wege sehr rein dargestellt werden konnte:



Reines Polyacetylen zeigt eine nur geringe Leitfähigkeit; man kann diese jedoch durch Verunreinigungen (andere Darstellungsmethode) bzw Dotierung mit z.B. ClO_4^- auf $10^{-5}\,\Omega^{-1}cm^{-1}$ bzw $500\,\Omega^{-1}cm^{-1}$ erhöhen.[9)] Zu der zweiten Gruppe gehört die Verbindung Tetrathiofulvalen -Tetracyanoquinodimethan mit maximaler Leitfähigkeit bei 58 K von $10^{5}\,\Omega^{-1}cm^{-1}$. [3) 4)] Eine ähnliche Verbindung von Bechgaard, $(TMTSF)_2ClO_4$ [10)] (TMTSF = Tetramethyltetraselenofulvalen) zeigte bei tiefer Temperatur (1K) unter Druck sogar Supraleitfähigkeit.

Zur Gruppe der metallorganischen Leiter gehören z.B. die nach Dotierung leitenden Verbindungen $\leftarrow$Pc M–O$\rightarrow_{\infty}$ [11] mit M = Si,Ge,Sn (PcH_2 = Phthalocyanin) oder (Pc Ni) I Komplexstapel [12] mit direktem Metallkontakt.
Rein anorganische Leiter sind die Komplexe von Krogmann [13] $K_2(Pt(CN)_4\ Br_{0.3}\cdot 3H_2O$ mit direkten Metall-Metall Wechselwirkungen. Supraleitung wird beim polymeren $(SN)_x$ [14] und beim $NbSe_3$ gefunden.

I.3. NEUES KONZEPT EINES EINDIMENSIONALEN LEITERS.

1979 schlugen Hanack, Seelig und Strähle [15] ein Konzept eines neuartigen metallorganischen Leiters vor. Dabei wird ein quadratisch planares Ligandensystem mit einem zweifach koordinierten Brückenliganden zu einer polymeren Kette verknüpft. Extended Hückel Berechnungen von Seelig [16] an dem Modellkomplex Tetraazaporphin mit Acetylid als überbrückendem Liganden ergab das Auftreten breiter Energiebänder im Bereich des Fermi-Niveaus und ließen damit Leitfähigkeit erwarten.

Dieser neuartige Typ eines Leiters soll anders als die von Marks (11) untersuchten polymeren Komplexe $(PcMO)_{\infty}$ mit M = Si,Ge,Sn bereits ohne Dotierung elektrische Leitfähigkeit zeigen. Änderungen im quadratisch planaren Ligandensystem oder das Einsetzen verschiedener Brückenliganden lassen vielseitige Variationen zu.

Ligandensystem (Beispiel)	Brückenligand	Zentralatom
neutral (Quaterpyridin) 2 neg. Ladungen (Pc) 4 neg. Ladungen (CN^-)	neutral (Pyrazin) 1 neg. Ladung (CN^-) 2 neg. Ladungen (C_2^{2-}) 3 neg. Ladungen (N^{3-})	zentrales Metall- atom und seine Oxidationsstufen können variieren

Innerhalb der Kombinationen sind Änderungen in der Größe des Brückenliganden möglich. (O^{2-},CN^-,NCN^{2-},pyz,bpy)
Auch ist der Aufbau einer geladenen Kette mit entsprechenden Gegenionen denkbar.
Als Modellsubstanz für diesen Typ eines eindimensionalen Leiters wurden die Verbindungen $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$ und $(Co(dmgH)_2bpy)_\infty$ hergestellt und untersucht. In beiden Fällen konnten Kristalle gezüchtet werden. Mit diesen wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Aus dem Vergleich der Zählrohraufnahmen wurde auch die Struktur von $(Fe(dmgH)_2pyz)_\infty$ aufgeklärt. Die Leitfähigkeiten der beiden ersten Verbindungen liegen im Isolatorbereich; für die Eisenverbindung wurde eine schwache Halbleiterleitfähigkeit gefunden. Der Unterschied kann dadurch erklärt werden, daß bei der Kobaltverbindung aufgrund der Ligandenfeldaufspaltung das ungepaarte Elektron in das d_{z2} -Orbital eingefüllt wird und damit aus Symmetriegründen in Richtung der Pyrazinliganden liegt. Deshalb muß ein Elektron in ein antibindendes Orbital eingelagert werden,wodurch die Bindung zum Stickstoffatom geschwächt wird.

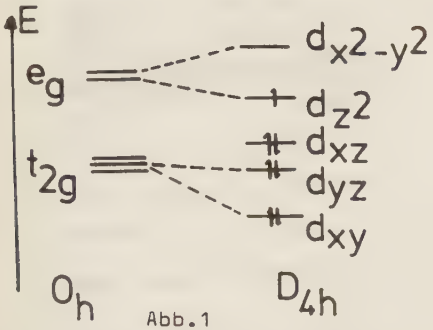


Abb.1

Aufspaltung der d-Orbitale im verzerrten Oktaeder

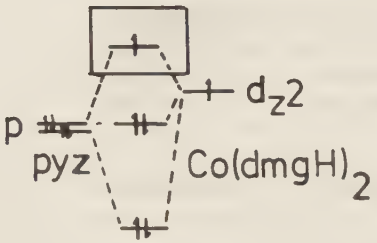


Abb.2

MO-Schema der N-Co-N Bindung

Nach diesen Ergebnissen zeigt das Pyrazin nicht die Ausbildung eines Radikalkations wie im Al–N⁺·N [17]. Seine Fähigkeit zum Elektronentransport (18,19) kann ebenfalls nicht zum Tragen kommen, da das Elektron in der N-Co-N Bindung lokalisiert ist.

Das von Koch (21) berechnete MO-Schema zeigt das Auftreten von nur schmalen Energie-Bändern im Bereich des Fermi-Niveaus und läßt auch danach keine Leitfähigkeit erwarten. Abb.4

Als weitere streng eindimensionale Verbindung mit möglicherweise direktem Metall-Metall Kontakt wurde die Verbindung $(Fe(pol)_3)_n$ hergestellt und untersucht. Hierbei wird eine Kette von Eisenatomen durch Überbrückung mit jeweils drei zweibindigen Pyrazolatliganden gebildet. Auch hier zeigt die Berechnung dea MO-Schemas nur schmale Bänder. [20] Experimentell wurden ebenfalls Leitfähigkeitswerte im Bereich eines Isolators gefunden.

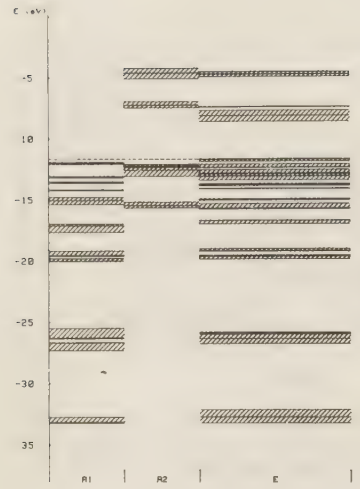


Abb.3

Berechnetes Energieschema von $(Fe(pol)_3)_\infty$

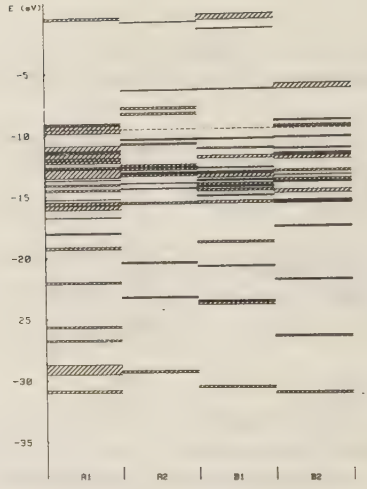


Abb.4

Berechnetes Energieschema von $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$

Der dritte Teil der Arbeit wurde in Toulouse am Centre de la Recherche Scientifique durchgeführt. Dort wurde in Analogie zu Charge Transfer Komplexstapeln mit ebenfalls eindimensionaler Struktur der Komplex $Fe(dmit)_2$:

"Bis(1.3-dithiol-2-thion-4.5-dithiolato)-Eisen"

dargestellt und untersucht. Er zeigt Leitfähigkeiten von $10^{-1}\Omega^{-1}cm^{-1}$. Dieser Komplex bildet mit Tetrathiofulvalen TTF Donor-Akzeptor Komplexstapel mit ebenfalls hoher Leitfähigkeit. Auch mit Pyrazin ist die Ausbildung einer eindimensionalen polymeren Struktur möglich. Leitfähigkeiten liegen hierbei bei $10^{-3}\Omega^{-1}cm^{-1}$.

II. POLYMERE KOMPLEXE MIT QUADRATISCH PLANAREM LIGANDEN-SYSTEM UND EINEM BRÜCKENLIGANDEN.

II.1. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$

Bei der Reaktion der Ausgangsverbindung $Co(dmgH)_2(NH_3)_2$ in Wasser/Methanol (1:1) gelöst mit dem bifunktionellen Pyrazin fällt ein feinkristallines grünes Produkt an. Dieses ist luftstabil und in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Daraus läßt sich schließen, daß eine polymere Verbindung gebildet wurde.Unerwarteterweise fällt die gleiche Verbindung auch bei der Umsetzung von $Co(dmgH)_2 py_2$ bei 80°C in flüssigem Pyrazin an. Im Gegensatz zur analogen Eisenverbindung wird hier nur ein Pyrazin gegen zwei Pyridin ausgetauscht. Die bemerkenswerte Stabilität gegen Sauerstoff und andere Oxidationsmittel ist erstaunlich, da der Komplex als ein 19-Elektronensystem vorliegt.

II.2. DAS IR- UND FIR-SPEKTRUM VON $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$

Das IR-Spektrum des neuartigen polymeren Komplexes ist in Abb.5 im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} dargestellt. Man sieht am Fehlen der N-H Schwingung bei 3200 cm^{-1}, daß die Amminliganden vollständig substituiert wurden. Stattdessen treten die charakteristischen Banden des Pyrazins auf.

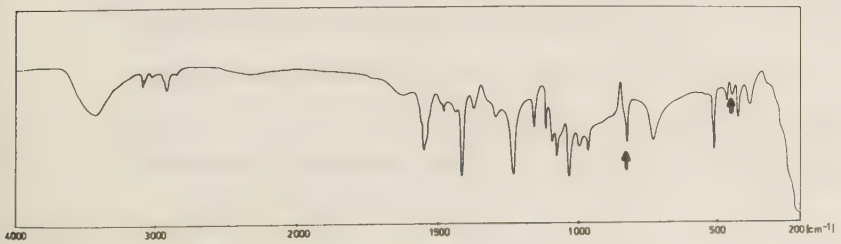


Abb.5

Frequenz (cm^{-1})	Rasse (34)	Intensität	Zuordnung
3090	B_{3u}	schw	C-H Valenz
3070	A_g	schw	C-H Valenz
1415	B_{3u}	s.st	Gerüst
1160	B_{3u}	st	δ C-H
1117	B_{1u}	st	δ C-H
1035	B_{1u}	s.st	Gerüst
825↑	B_{2u}	s.st	γ C-H (oop)
460↑	B_{2u}	st	Gerüst

(schw= schwach,m=mittel,st=stark,s.st=sehr stark)

Die Schwingung der Rasse B_{2u} bei 460 cm^{-1} ist um 42 cm^{-1} gegenüber freiem Pyrazin verschoben. Das gleiche gilt für die Schwingung bei 825 cm^{-1}. Sie ist um 40 cm^{-1} ebenfalls zu höheren Wellenzahlen verschoben. Zu erwähnen ist, daß das nur beim unkoordinierten Pyrazin auftretende Ramansignal der Rasse A_g bei 1600 cm^{-1} in Infrarotspektrum nicht auftreten darf, da wegen des Inversionszentrums im Pyrazin das Ausschlußprinzip gilt. Im IR-Spektrum des untersuchten Produkts wird diese Schwingung auch nicht gefunden. Ist das Pyrazin jedoch nur einfach koordiniert, dann wird die lokale Symmetrie am Heterocyclus von D_{2h} nach C_{2v} abgesenkt. Dadurch wird das Auschlußprinzip aufgehoben und bei 1600 cm^{-1} tritt eine starke Schwingung im Infrarot-Spektrum auf. (22,34)

Die Co-N Valenzschwingungen liegen im FIR-Spektrum bei 165 cm^{-1} für Co-N (pyz) und 190 cm^{-1} für Co-N($(dmgH)_2$). Die zum Glyoximatoliganden gehörende Wasserstoffbrückenschwingung wird als breite Bande bei 2320 cm^{-1} gefunden. Dies spricht für eine sehr starke Wasserstoff-Brücke.

II.3. MAGNETISCHES VERHALTEN VON $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$

In den untersuchten polymeren Verbindungen liegt das Kobalt in der Oxidationsstufe +II vor; es verfügt aufgrund der Komplexbildung formal über 19 Elektronen. Demgemäß ergibt eine Messung der magnetischen Eigenschaften paramagnetisches Verhalten. Im low spin Fall erwartet man ein magnetisches Moment entsprechend einem ungepaarten Elektron. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität folgt im Bereich von 90 K bis 270 K dem Curie'schen Gesetz; oberhalb 270 K kann das magnetische Verhalten mit dem Curie-Weiss'schen Gesetz mit einer Weiss'schen Konstante Θ = -110 K beschrieben werden. Bei Zimmertemperatur weist die Verbindung ein magnetisches Moment von μ_{eff} = 1.85 B.M. auf.

II.4. THERMISCHE STABILITÄT VON $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$

In der Differentialthermoanalyse zeigt sich, daß die Verbindung bis 210 °C stabil ist. Danach zersetzt sie sich in zwei Schritten. Der erste Zersetzungsschritt ist bei 238 °C beendet. Es kann vermutet werden, daß bei dieser Temperatur der Brückenligand exotherm abgespalten wird. Danach erfolgt ebenfalls exotherm die Zersetzung des quadratisch planaren Ligandensystems. Im Vergleich zur analogen Eisenverbindung $(Fe(dmgH)_2pyz)_n$, die bei 152 °C zerfällt, liegt also eine höhere thermische Stabilität vor.

II.5. STRUKTURBESTIMMUNG VON $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$

II.5.1. DARSTELLUNG GEEIGNETER EINKRISTALLE

Bei der Darstellung fällt das Produkt in Form unlöslicher Mikrokristallite an, die für eine Röntgenstrukturbestimmung ungeeignet sind.
Größere Einkristalle erhält man nach folgendem Verfahren: Läßt man die Lösung von Pyrazin in Wasser durch eine Membran (Filterpapier) in eine $Co(dmgH)_2(NH_3)_2$ Lösung langsam eindiffundieren, so bilden sich im Verlauf eines Tages lange,dunkelbraun glänzende Nadeln, die beim Verreiben eine grüne Farbe annehmen. Aus diesen wurde ein Kristall der Größe 0.02 x 0.02 x 1.6 mm^3 zur Röntgenstrukturbestimmung ausgewählt.

II.5.2. KRISTALLDATEN UND RAUMGRUPPE VON $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$

Für die nadelförmig anfallenden Kristalle von $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$ wurde das Kristallsystem aus Buerger Präzessionsdiagrammen von jeweils mehreren Schichten mit Mo Kα-Strahlung bestimmt. Die Filme zeigten folgende Auslöschungsregeln:
h k l : h + k = 2n;(h 0 l : h = 2n);(0 k 0 : k = 2n)
Diese deuten auf die monoklinen Raumgruppen Cm (No.8), C2 (No.5) oder C2/m (No.12) hin; im Verlauf der Strukturbestimmung erwies sich die Raumgruppe C2/m als zutreffend.

Die genauen Gitterkonstanten wurden auf dem Automatischen Einkristalldiffraktometer [23] anhand von 17 genau vermessenen Reflexen bestimmt. Sie betragen:

a =	1405.9(2)	pm
b =	728.0(2)	pm
c =	913.1(3)	pm
β =	125.80(3)	^{o}

Damit ergibt sich ein Volumen von 757.98×10^6 pm^3.

Die Zahl der Formeleinheiten läßt sich aus der empirischen Funktion n = f(V) (n = Zahl der Schweratome pro Elementarzelle) für organische Kristalle von Kempster und Lipson (32) zu zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle abschätzen.

Zur Intensitätsmessung diente ein nadelförmiger Kristall mit den ungefähren Abmessungen $0.02 \times 0.02 \times 1.6$ mm^3. Er wurde auf dem Einkristalldiffraktometer mit monochromatischer Cu Kα -Strahlung im Beugungswinkelbereich $2\Theta = 3^o$ bis 60^o vermessen. Nach der Mittelung über die symmetrieäquivalenten Teile des reziproken Gitters verblieben 597 Reflexintensitäten mit $I > 3\sigma(I)$. Da die Elementarzelle nur zwei Formeleinheiten enthält und das Cobalt-Atom somit eine spezielle Lage besetzt, konnte das Strukturmodell auf einfache Weise aus einer Patterson-Synthese [24] abgeleitet werden. Das Strukturmodell wurde mit anisotropen Temperaturparametern in der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/m bis zu einem Gütefaktor von R = 0.064 verfeinert. Die Lage aller H - Atome ergab sich nun aus einer Differenzfouriersynthese. Ihre Berücksichtigung mit festem Temperaturfaktor B = 5.5×10^4 pm^2 verbesserte den Gütefaktor auf den endgültigen Wert von R = 0.052. Die Ortskoordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 1 und 2 angegeben.

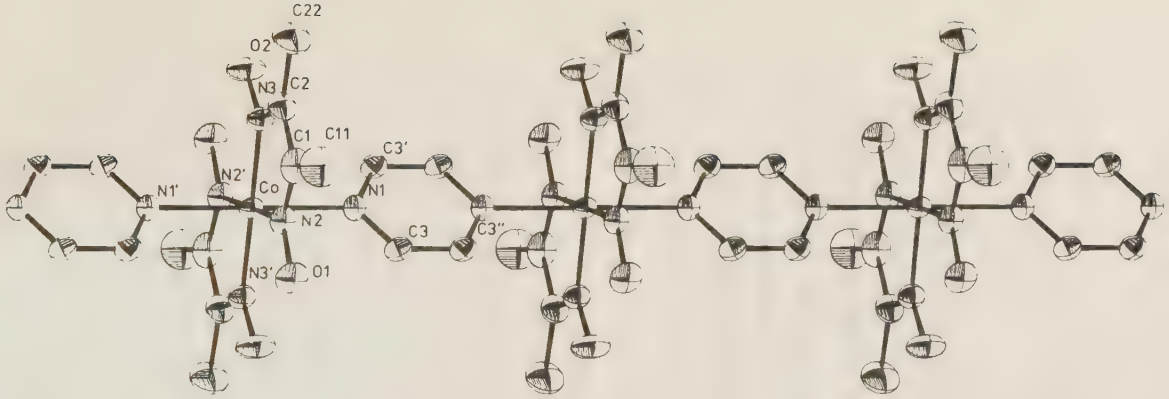


Abb.6

Darstellung eines Ausschnitts einer Polymerenkette von $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$

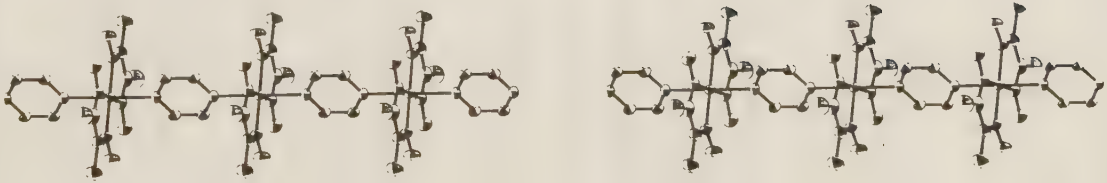


Abb.7

Stereoskopisches Bild von $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$

Atom	x	y	z
Co	0.0	0.0	0.0
N(1)	0.0	0.3080(10)	0.0
N(2)	0.1644(5)	0.0	0.1216(9)
N(3)	0.0438(5)	0.0	0.2387(8)
C(1)	0.2270(7)	0.0	0.2975(12)
C(2)	0.1559(7)	0.0	0.3669(11)
C(11)	0.3585(8)	0.0	0.4168(14)
C(12)	0.2058(10)	0.0	0.5643(13)
O(2)	- 0.0338(5)	0.0	0.2807(8)
O(1)	0.2163(5)	0.0	0.0382(8)
C(3)	0.0664(5)	0.4033(8)	-0.0327(7)
H(1)	0.129	0.0	-0.147
H(2)	0.386	-0.111	0.375
H(3)	0.402	0.0	0.558
H(4)	0.134	0.0	0.574
H(5)	0.250	0.121	0.631
H(6)	0.095	0.304	-0.083

Tabelle 1

Atomkoordinaten von $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$ in Bruchteilen der Gitterkonstanten. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co	149(10)	278(12)	225(11)	0	119(9)	0
N(1)	222(36)	252(43)	287(37)	0	143(32)	0
N(2)	189(33)	308(40)	391(41)	0	177(32)	0
N(3)	258(37)	337(40)	270(37)	0	167(32)	0
C(1)	116(38)	441(54)	401(53)	0	84(39)	0
C(2)	312(48)	361(51)	255(43)	0	107(40)	0
C(11)	227(48)	844(85)	515(62)	0	96(45)	0
C(22)	644(69)	689(78)	279(52)	0	172(50)	0
O(2)	375(33)	727(49)	328(33)	0	266(29)	0
O(1)	232(29)	526(42)	513(37)	0	274(29)	0
C(3)	279(27)	341(31)	340(30)	-5(27)	219(26)	12(26)

Tabelle 2

Anisotrope Temperaturfaktoren von $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$.

Die Parameter U_{ij} sind mit den Standardabweichungen in Klammern in pm^2 angegeben.

Abstände (pm)		Winkel (^{o})	
Co - N(1)	224.2(7)	N(2) - Co - N(3)	82.0(3)
Co - N(2)	189.0(6)	Co - N(2) - C(1)	115.3(5)
Co - N(3)	188.7(6)	Co - N(3) - C(2)	116.4(6)
N(2) - C(1)	130.4(11)	N(2) - C(1) - C(2)	113.1(7)
N(3) - C(2)	130.1(10)	N(3) - C(2) - C(1)	112.6(7)
N(2) - O(1)	132.7(8)	O(1) - H(1) -O(2)'	175(2)
N(3) - O(2)	135.2(8)	Co - N(1) - C(3)	121.5(4)
C(1) - C(2)	146.5(12)	C(3) - N(1) - C(3)'	117.1(7)
C(1) - C(11)	149.9(12)	N(1) - C(3) - C(3)"	121.5(7)
C(2) - C(12)	150.4(12)	H(1) - O(1) - N(2)	108(2)
O(1) - O(2)'	251.4(8)		
O(1) - H(1)	139(2)		
O(2)' -H(1)	117(2)		
C(11) - H(2)	106(2)		
C(11) - H(3)	106(2)		
C(12) - H(4)	106(2)		
C(12) - H(5)	104(2)		
N(1) - C(3)	132.9(7)		
C(3) - C(3)"	140.8(12)		
C(3) - H(6)	105(2)		

Tabelle 3

Abstände und Winkel im $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

II.5.3. DISKUSSION DER STRUKTUR VON $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$

Wie zu erwarten war, zeigt die Kristallstrukturanalyse, daß die planaren Glyoximato-Kobalt-Einheiten über axial gebundenen Pyrazinmoleküle zu einer linearen Polymerenkette verknüpft sind. Die exakt lineare Polymerenachse ist längs [0 1 0] ausgerichtet. Der Abstand zwischen zwei Kobalt-Atomen entspricht der Gitterkonstanten b . Die Kobalt-Atome besetzen ebenso wie die Schwerpunkte der Pyrazinliganden die Zentren 2/m. Dadurch ergibt sich für die Polymerenkette die Symmetrie C_{2h}, die jedoch nur wenig von der höheren Symmetrie D_{2h} abweicht. Die Pyrazinliganden der Kette liegen alle in einer Ebene, die genau senkrecht zur Ebene des Glyoximatoliganden angeordnet ist und letztere nahezu im Zentrum der H - Brücken schneidet.

Aufgrund der Flächenzentrierung in der Raumgruppe C2/m sind die parallelen Ketten so ineinander verzahnt, daß die Glyoximatoebenen einer Kette genau auf die Zentren der Pyrazinliganden der benachbarten Kette hinweisen.

Die Kobaltatome sind verzerrt oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen koordiniert. Die axialen Abstände zu den Pyrazinliganden sind mit 224 pm deutlich länger als die Abstände in der Glyoximatoebene, welche 189 pm betragen.

Außerdem weicht der Winkel N2-Co-N3 mit 83^o merklich von dem idealen Wert für oktaedrische Koordination ab.

Die Co-N Abstände im Kobalt-Glyoximatosystem sind geringfügig kürzer als der Erwartungswert für eine kovalente Einfachbindung (190 pm nach Pauling) (25) und machen eine schwache π-Rückbindung der Co-Orbitale d_{xz} und d_{yz} zu den Glyoximatoliganden denkbar. Eine entsprechende Rückbindung zu den axialen Pyrazinliganden ist damit ausgeschlossen, da

die π-Orbitale des Pyrazins keine geeignete Orientierung zu den d-Orbitalen des Zentralatoms aufweisen. Der sehr lange Abstand Co-N(1) = 224 pm macht eine π-Überlappung ohnehin unwahrscheinlich; er deutet vielmehr auf eine nur schwache σ-Bindung hin. Diese ist noch deutlich schwächer als die im ähnlich gebauten trans-Bis(2,4-pentan-dionato) dipyridin Kobalt(II). Hier beträgt der Abstand zu den axialen Pyridinmolekülen 218.7 pm (26). Die nur schwache Bindung zum Pyrazin ist sicherlich auch eine Folge der Tatsache, daß das Kobaltatom aufgrund der Komplexbildung eine über die Edelgaskonfiguration hinausgehende Zahl von 19 Elektronen erlangt. Das überzählige Elektron befindet sich offensichtlich in einem antibindenden Orbital, das insbesondere die axiale Co-N Bindung schwächt.

Im Glyoximatoliganden haben die C-N Bindungen C1-N1 und C2-N3 Doppelbindungscharakter, der Abstand ist mit 130 pm sehr nahe beim theoretischen Wert von 129 pm (25). Der Abstand C1-C2 = 147 pm deutet auf einen geringen Mehrfachbindungsanteil hin. Er ist kürzer als die reinen Einfachbindungen zu den Methylgruppen. (150 pm) Dies beweist eine teilweise Mesomerie im Chelatring, in die auch die N-O Bindungen einbezogen sind. Diese weisen ebenfalls eine Verkürzung gegenüber einer Einfachbindung auf.

Obwohl die Lokalisierung der Wasserstoffatome mit Unsicherheit behaftet ist, spricht die Verfeinerung ihrer Position für eine unsymmetrische Wasserstoffbrückenbindung mit O-H Abständen von 117 pm und 139 pm. Dieses Ergebnis wird durch die unterschiedliche Länge der zugehörigen N-O Abstände von

132.7 pm und 135.2 pm gestützt. Dennoch handelt es sich um eine sehr starke Wasserstoffbrückenbindung, wie aus dem kurzen O-O Abstand von 251 pm und der Lage der O-H Valenzschwingung hervorgeht. Im $Ni(dmgH)_2$, bei dem eine symmetrische Brücke angenommen wird, ist der O-O Abstand mit 244 pm noch deutlich kürzer(27).

Die Abstände im Pyrazinliganden sind gegenüber den Werten im freien Molekül (C-N = 131.4 ; C-C = 135.8 pm) signifikant verlängert(28). Möglicherweise ist diese Beobachtung ein Hinweis darauf, daß sich das überzählige Elektron des Kobalt-Atoms auch in einem antibindenden Orbital des Pyrazins befindet. Die Stabilität der Verbindung gegenüber Oxidation würde dadurch eher verständlich.

Vergleicht man den jeweiligen Umfang U des planaren Ligandensystems bei analogen Komplexen mit verschiedenen Oxidationsstufen, so zeigt sich, daß die Größe des Ligandensystems nur wenig von der Oxidationsstufe abhängig ist.

(Er ist jedoch stark von der Art des Zentralatoms abhängig. $Ni(dmgH)_2$ U_5 = 1834 pm)

Auch dies weist darauf hin, daß überzählige Elektronen in die axialen Ligandensysteme geschoben werden.

Co(I)	$(dmgH)_2$ L,L'	U_1 = 1847.6 pm	d^8-System	(29)
(Co(II)	$(dmgH)_2$ pyz)	U_2 = 1852.4 pm	d^7-System	
Co(III)	$(dmgH)_2(NH_3)_2Br$	U_3 = 1849.1 pm	d^6-System	(30)
Co(III)	$(dmgH)_2(CH_2NO_2)$pyr	U_4 = 1847.1 pm	d^6-System	(31)

L = (tri-n-butylphosphin), L' = 4-pyridyl

$U := (O_1-O_2)+(O_2-N_1)+(N_1-C_1)+(C_1-C_2)+(O_3-O_4)+(O_4-N_2)+(N_2-C_3)+(C_3-C_4)$

II.6. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON $(Co(dmgH)_2bpy)_\infty$

Tropft man zu einer Lösung von $Co(dmgH)_2(NH_3)_2$ in Wasser/Methanol 1:1 die stöchiometrische Menge 4,4'-Bipyridin in Methanol gelöst, so erhält man ein grünbraunes, schlecht kristallisiertes Produkt. Dieses wird mit Methanol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Die Verbindung ist in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich, woraus sich wiederum ihr polymerer Charakter ableiten läßt. Das gebildete Produkt ist luftstabil.

II.7. INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN VON $(Co(dmgH)_2bpy)_\infty$

Das IR-Spektrum zeigt die Anwesenheit des Glyoximatoliganden sowie zusätzliche Schwingungen, die dem Liganden 4,4'-Bipyridin zugeordnet werden können. Besonders charakteristisch ist die out of plane Schwingung bei 825 cm^{-1}, welche im nicht komplexierten 4,4'-Bipyridin bei 805 cm^{-1} auftritt. Es kann auch hier vermutet werden, daß die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen ein Maß für die Stärke der Metall-Ligandbindung ist.

II.8. THERMISCHE STABILITÄT VON $(Co(dmgH)_2bpy)_\infty$

Differentialthermoanalytische Untersuchungen zeigen, daß die Zersetzung des Komplexes unter Argon bei 200 ^oC mit der Zerstörung der Polymerenkette beginnt. Dabei wird vermutlich der Bipyridinligand abgespalten. Anschließend wird auch der Glyoximatokomplex bei etwa 250 ^oC zerstört.

Im Vergleich dazu spalten die entsprechenden monomeren Bispyridinkomplexe bereits bei 130 °C in einer endothermen Reaktion die beiden Pyridinliganden ab. Der verbleibende Glyoximatokomplex wird dann bei derselben Temperatur zersetzt wie die polymere Verbindung.

II.9. STRUKTURBESTIMMUNG VON $(Co(dmgH)_2bpy \times 2MeOH)_\infty$

II.9.1. DARSTELLUNG GEEIGNETER EINKRISTALLE

Da bei der direkten Reaktion von $Co(dmgH)_2(NH_3)_2$ und 4,4'-Bipyridin nur ein schlecht kristallisiertes Pulver anfiel, wurde auch hier die Lösung der Ausgangskomponenten durch ein Filterpapier getrennt. Die verlangsamte Reaktion begünstigte dabei das Kristallwachstum. Im Verlauf von 3-4 Tagen bilden sich braunschwarze Nadeln des Komplexes, wobei noch Methanol als Solvatmolekül eingebaut ist. Zur röntgenographischen Untersuchung wurde ein Kristall der Größe 0.25 x 0.25 x 1.2 mm^3 ausgewählt.

II.9.2. KRISTALLDATEN UND RAUMGRUPPE VON $(Co(dmgH)_2bpy \times 2MeOH)_\infty$

Vorausgehende Buerger Präzessionsdiagramme zeigten zusätzlich zur Zentrosymmetrie keine weiteren Symmetrieelemente an und wiesen daher auf die triklinen Raumgruppen P1 oder $P\bar{1}$ hin. Von diesen erwies sich die zentrosymmetrische Raumgruppe als die richtige. Die Gitterkonstanten wurden auf dem Einkristalldiffraktometer[23] aus der genau gemessenen Lage von 25 Reflexen hoher Beugungswinkel bestimmt. Sie ergaben sich zu

a = 803.3(1) pm	α = 98.05(1)°
b = 894.2(1) pm	β = 91.61(1)°
c = 895.8(2) pm	γ =115.47(1)°

Bei dieser gewählten Aufstellung entspricht die Achse der Kristallnadel der Richtung [111] .

Das Zellvolumen beträgt 527.36 10^6 pm^3.

Die Zahl der Formeleinheiten läßt sich aus der empirischen Funktion n = f(V) mit n = Zahl der Schweratome pro Elementarzelle für organische Kristalle von Kempster und Lipson (32) zu einer Formeleinheit pro Elementarzelle bestimmen.

Für die Strukturbestimmung wurden die Reflexintensitäten auf dem Einkristalldiffraktometer im Beugungswinkelbereich von 2Θ = 5 bis 65° mit monochromatischer $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung und Θ/ω-scan registriert. Nach der Mittelung verblieben 1760 unabhängige Intensitätswerte mit $I > 3\sigma(I)$.

Die Direkten Methoden (24) führten zwar unmittelbar auf die richtige Komplexgeometrie; der polymere Komplex war jedoch zunächst in der Elementarzelle falsch lokalisiert. Die korrekte Lage ließ sich aber leicht aus der Tatsache ableiten, daß nur eine Formeleinheit pro Elementarzelle vorhanden ist und die Komplexgestalt Zentrosymmetrie nahelegt. Die Verfeinerung des Strukturmodells ergab nun einen Gütefaktor von 17.9%. Eine anschließende Differenzfourieranalyse zeigte, daß in die Elementarzelle zusätzlich zwei Moleküle des Lösungsmittels Methanol eingelagert wurden. Ihre Berücksichtigung sowie die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für die Atome des polymeren Komplexes verbesserte den R-Wert auf 7.44% . Nach Hinzunahme der berechneten Lagen der an die C-Atome gebundenen

Wasserstoffatome wurde der endgültige Wert von R = 6.92% erhalten. In einer anschließenden Differenzfourieranalyse konnte auch das Wasserstoffatom der Wasserstoffbrückenbindung gefunden werden, In Tabelle 4,5 sind die Orts- und Temperaturparameter angegeben.

II.9.3. DISKUSSION DER STRUKTUR VON $(Co(dmgH)_2bpy \times 2MeOH)_\infty$

In der Kristallstruktur ist der polymere Komplex längs der Richtung [111] ,die auch der Nadelachse der Kristalle entspricht, ausgerichtet. Die Kobaltatome besetzen die Zentren in 0,0,0 und 1,1,1 ,während die zentrale Bindung des Bipyridinliganden in 1/2,1/2,1/2 liegt. Die lokale Symmetrie des Komplexes ist somit C_i. Da der planare Glyoximato-Komplex nahezu senkrecht zur Polymerenachse angeordnet ist, wird auch die Symmetrie D_{2h} sehr gut erfüllt.

Ein weiterer Aspekt der Kristallstruktur von $(Co(dmgH)_2bpy \times 2MeOH)$ ist, daß die beiden Heterocyclen des Bipyridinliganden nicht gegeneinander verdreht sind. Aus Symmetriegründen beträgt der Winkel zwischen den beiden Ringebenen 0^o . Durch die sterische Wechselwirkung zwischen den 2,2' und 6,6'-Wasserstoffatomen kommt es im freien 4,4'-Bipyridin im Gaszustand zu einem Torsionswinkel von 37.2^o (33). Der gleiche Sachverhalt gilt für Biphenyl im Gaszustand und in Lösung. Im Kristallverband sind die beiden Ringeinheiten jedoch planar, da der Gewinn an Gitterenergie größer ist als die offensichtlich nur geringe Abstoßungsenergie.

Die Kobaltatome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Verzerrung ergibt sich insbesondere aus der Tatsache, daß die Co-N Abstände große Unterschiede aufweisen. Tab(6). Und zwar ist der Komplex durch starke Bindungen zum Glyoximatosystem und schwachen Bindungen in der Polymerenkette charakterisiert. Die kurzen Co-N Abstände von etwa 189 pm entsprechen der Erwartung für eine Einfachbindung (190 pm (25)) Gleichlange Abstände hatten wir auch in dem analogen Pyrazinkomplex $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$ gefunden. Die Abstände zum bisaxial gebundenen Bipyridinliganden sind wie im Pyrazinkomplex (Co-N(pyz) = 224 pm) mit 228 pm wesentlich länger und deuten auf eine nur schwache koordinative Bindung hin. Hierbei spielt es offenbar wiederum eine Rolle, daß das Kobaltatom durch die Komplexbildung eine über die Edelgaskonfiguration hinausgehende Elektronenzahl erreicht. Das überzählige Elektron befindet sich vermutlich in einem antibindenden Orbital längs der Polymerkette.

Wie aus den Abständen und Winkeln zu ersehen ist, liegt im Dimethylglyoximato-Ligandensystem ein schwach delokalisiertes π-System vor, das sich über die Atome O1,N1,C2, N2 und O2 erstreckt und wohl teilweise das Co-Atom einschließt. Die in der Differenzfourieranalyse gefundene Lage des Wasserstoffatoms der Wasserstoffbrücke spricht mit O-H Abständen von 124 und 131 pm für eine leicht asymmetrische Brückenbindung, wie sie auch im analogen Pyrazinkomplex vorliegt. Im Bipyridinliganden stimmen die Abstände in den Heterocyclen C-N = 133 pm und C-C = 139 pm gut mit Erfahrungswerten (25) überein. Die beiden Sechsringe sind innerhalb der Standardabweichungen eben gebaut. Die größte Abweichung

von der Ausgleichsebene beträgt nur 1 pm. Die zentrale Bindung C5-C5' = 151 pm ist mit anderen Einfachbindungen zwischen sp^2-hybridisierten C-Atomen vergleichbar. Im Biphenyl, das im festen Zustand ebenfalls eben ist, wird der gleiche Abstandswert gefunden.(33)

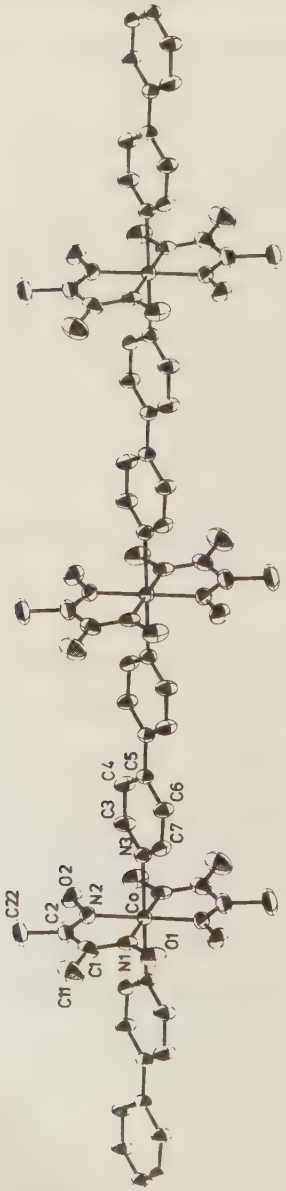


Abb.8 Darstellung eines Auschnitts einer Polymerenkette von $(Co(dmgH)_2bpy \times 2MeOH)_\infty$

Atom	x	y	z
Co	0.0	0.0	0.0
N(1)	-0.1879(6)	-0.0381(5)	0.1296(4)
N(2)	-0.0727(6)	0.1669(5)	-0.0439(5)
O(1)	0.2362(5)	0.1574(4)	-0.2203(4)
O(2)	0.0460(6)	0.2654(4)	-0.1479(4)
C(1)	-0.2683(7)	0.0638(7)	0.1398(6)
C(11)	-0.4065(9)	0.0604(9)	0.2468(8)
C(2)	-0.1991(8)	0.1829(6)	0.0334(6)
C(22)	-0.2650(10)	0.3119(8)	0.0129(8)
N(3)	0.2050(5)	0.1923(4)	0.1924(4)
C(3)	0.2101(7)	0.1568(6)	0.3316(5)
C(4)	0.3245(7)	0.2714(6)	0.4536(5)
C(5)	0.4376(6)	0.4341(6)	0.4349(5)
C(6)	0.4339(7)	0.4720(6)	0.2300(5)
C(7)	0.3163(7)	0.3461(6)	0.1738(5)
C(8)	-0.1336(17)	0.3274(13)	-0.4162(14)
O(8)	0.0095(15)	0.4924(13)	-0.4162(14)
H	-0.1488	-0.2364	0.1726
H(1)-C11	-0.4893(9)	0.1204(9)	0.2123(8)
H(2)-C11	-0.3298(9)	0.1268(9)	0.3553(8)
H(3)-C11	-0.4960(9)	-0.0682(9)	0.2560(8)
H(1)-C22	-0.4066(10)	0.2475(8)	0.0396(8)
H(2)-C22	-0.2653(10)	0.3292(8)	-0.1041(8)
H(3)-C22	-0.1978(10)	0.4330(8)	0.0854(8)
H(1)-C3	0.1200(7)	0.0316(6)	0.3501(5)
H(1)-C4	0.3153(7)	0.3765(6)	0.0613(5)
H(1)-C6	0.3244(7)	0.2354(6)	0.5631(5)
H(1)-C7	0.5216(7)	0.5960(6)	0.2674(5)

Fortsetzung

Atom	x	y	z
H(1)-C8	-0.2549(9)	0.2912(9)	-0.4939(8)
H(2)-C8	-0.1758(9)	0.2935(9)	-0.3076(8)
H(3)-C8	-0.0535(9)	0.2633(9)	-0.4604(8)

Tabelle 4

Atomkoordinaten von $(Co(dmgH)_2bpy \times 2MeOH)_\infty$ in Bruchteilen der Gitterkonstanten. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Ziffern.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co	307(7)	210(6)	259(7)	49(5)	14(5)	94(6)
N(1)	359(25)	288(22)	294(22)	52(18)	21(20)	113(20)
N(2)	432(27)	304(22)	391(24)	61(19)	-36(21)	166(21)
O(1)	540(25)	484(22)	386(21)	180(18)	142(19)	61(20)
O(2)	683(27)	360(20)	486(22)	188(18)	-33(21)	165(20)
C(1)	324(31)	480(33)	422(31)	-91(27)	9(26)	133(27)
C(11)	504(42)	824(48)	767(47)	-114(40)	186(36)	264(38)
C(2)	439(35)	367(30)	553(35)	-39(27)	-82(29)	210(28)
C(22)	807(50)	599(42)	1027(54)	-112(40)	-179(44)	557(40)
N(3)	372(25)	308(22)	253(21)	-5(18)	-37(19)	28(20)
C(3)	515(35)	271(26)	291(27)	32(23)	-6(26)	26(26)
C(4)	378(31)	334(27)	274(26)	62(23)	-56(24)	71(25)
C(5)	439(32)	322(27)	281(26)	43(22)	-21(25)	50(25)
C(6)	479(34)	352(28)	282(26)	56(23)	-45(26)	50(26)
C(7)	258(27)	318(26)	266(25)	5(22)	2(22)	79(23)

Tabelle 5

Anisotrope Temperaturfaktoren von $(Co(dmgH)_2bpy)_\infty$.
Die Parameter U_{ij} mit Standardabweichung in Klammern in pm^2.

Abstände (pm)		Winkel (^{o})	
Co - N(1)	187.3(4)	N(1) - Co - N(2)	81.3(2)
Co - N(2)	190.4(4)	Co - N(2) - C(2)	116.2(4)
N(2) - O(2)	134.9(5)	Co - N(1) - C(1)	117.7(3)
N(1) - O(1)	136.2(5)	Co - N(2) - O(2)	122.4(3)
N(2) - C(2)	129.1(6)	Co - N(1) - O(1)	123.4(3)
N(1) - C(1)	131.9(7)	O(1) - N(1) - C(1)	118.8(4)
C(1) - C(2)	146.8(7)	O(2) - N(2) - C(2)	121.5(4)
C(1) - C(11)	148.0(7)	N(1) - C(1) - C(2)	110.9(5)
C(2) - C(22)	149.4(7)	N(2) - C(2) - C(1)	113.8(5)
Co - N(3)	228.4(4)	N(1) - C(1) - C(11)	124.4(6)
N(3) - C(3)	133.3(5)	N(2) - C(2) - C(22)	121.6(6)
C(3) - C(4)	138.1(6)	C(1) - C(2) - C(22)	124.6(6)
C(4) - C(5)	138.2(6)	C(2) - C(1) - C(11)	124.7(6)
C(5) - C(6)	138.9(6)	N(1) - Co - N(3)	88.5(1)
C(6) - C(7)	139.5(6)	N(2) - Co - N(3)	88.9(1)
C(5) - C(5)'	151.2(9)	Co - N(3) - C(3)	121.3(3)
O(1) - H	124(2)	Co - N(3) - C(7)	121.8(3)
O(2) - H	131(2)	N(3) - C(3) - C(4)	123.6(4)
		C(3) - C(4) - C(5)	119.7(4)
		C(4) - C(5) - C(6)	117.1(4)
		C(5) - C(6) - C(7)	118.7(4)
		C(6) - C(7) - N(3)	124.2(4)
		O(1) - H - O(2)	158(2)

Tabelle 6

Abstände und Winkel im $(Co(dmgH)_2bpy)_\infty$. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

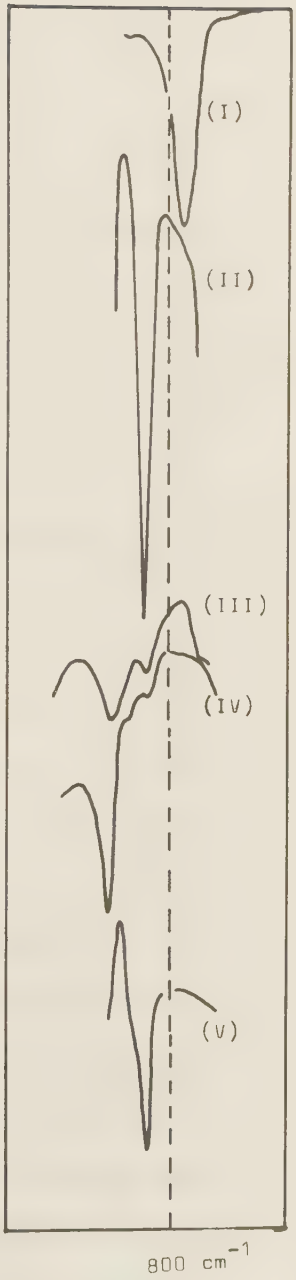
II.10. BESTIMMUNG DES POLYMERISATIONSGRADES VON $(Fe(dmgH)_2pyz)_n$

Anders als bei der Kobaltverbindung fallen bei der Reaktion von $Fe(dmgH)_2(NH_3)_2$ mit Pyrazin Produkte an,[35] die für unterschiedliche Polymerisationsgrade sprechen. Es muß daher eine Möglichkeit gefunden werden, den entsprechenden Polymerisationsgrad einer Verbindung zu charakterisieren. Letzterer wird charakterisiert durch die Zahl der endständigen Pyrazinmoleküle im Verhältnis zu der Zahl der zweifach gebundenen Pyrazinmoleküle. Diese beiden Koordinationstypen lassen sich im Infrarotspektrum anhand der verschieden stark verschobenen out of plane Schwingung (B_{2u}) unterscheiden.[34] Die Schwingung gilt als Maß für die Stärke der Stickstoff-Metall Bindungen. Sie liegt im freien Pyrazin bei 790 cm^{-1}, im Kobalt-Polymeren bei 825 cm^{-1} und in der polymeren Eisenverbindung bei 850 cm^{-1}. Als Vergleichsmaterial zur letztgenannten Verbindung konnte der Komplex Bis(dimethylglyoximato)bispyrazino-Eisen(II) durch eine Substitutionsreaktion von Bis(dimethylglyoximato)bispyridin Eisen(II) bei 80°C in flüssigem Pyrazin dargestellt werden. In diesem Komplex liegt nur einfach gebundenes Pyrazin vor. Im Infrarotspektrum zeigt diese Verbindung eine starke Absorption bei 820 cm^{-1}. Damit eröffnet die Infrarotspektroskopie eine Möglichkeit der Bestimmung des Polymerisationsgrades, indem man die Absorptionsintensitäten der Infrarotschwingungen für einfach und zweifach ge-

bundenes Pyrazin vergleicht. Sowohl Bindigkeit als auch Bindungsstärke verschieben die Absorptionen der Symmetrie B_{2u} nach höheren Wellenzahlen. Dieser Sachverhalt wurde bereits bei Zarembowitch anhand einer Schwingung dieser Symmetrie bei 418 cm^{-1} vermutet.

Die geringere Verschiebung der B_{2u}-Schwingung beim Kobalt-Komplex (825 cm^{-1}) relativ zum analogen Eisen-Komplex (850 cm^{-1}) spiegelt eine schwächere Co-N Bindung wieder.

Abb.(9) zeigt Infrarotspektren im Bereich der B_{2u} Schwingung um 800 cm^{-1}.



(I) Pyrazin
(II) $Fe(dmgH)_2(pyz)_2$
(III) $(Fe(dmgH)_2pyz)_n$ $n \approx 20$
(IV) $(Fe(dmgH)_2pyz)_\infty$
(V) $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$

Abb.9

II.11. STRUKTURBESTIMMUNG VON $(Fe(dmgH)_2pyz)_\infty$

Die Darstellung dieser Verbindung wurde bereits beschrieben (35); dabei fielen die Proben immer weitgehend amorph an. Inzwischen gelang es jedoch, durch Variation der Reaktionsbedingungen, Proben mit erhöhtem kristallinen Anteil zu erhalten. Ein geeignetes Beugungsdiagramm wurde an einem Pulverdiffraktometer erhalten, als eine gepresste Probe mit einer Oberfläche von 5 cm^2 und einer Dicke von 2 mm vermessen wurde.

Die Indizierung des Pulverdiagramms von $(Fe(dmgH)_2pyz)_\infty$ Abb.(10) sowie die Berechnung der Beugungsintensitäten(36) mit den Atomkoordinaten des analogen Kobalt-Komplexes beweisen die Isotypie beider Verbindungen. Ein Vergleich der in Tab.(7) angegebenen Kristalldaten zeigt, daß lediglich die Gitterkonstante b, die der Polymerenachse entspricht, einen merklichen Unterschied aufweist; und zwar ist die Gitterkonstante b im Eisen-Komplex mit 680 pm um 48 pm kürzer, entsprechend einer kürzeren Fe-N Bindung. Diese wurde auch aufgrund der Edelgaskonfiguration erwartet und spektroskopisch anhand der B_{2u} Schwingung bei 850 cm^{-1} in Kap.II.10. vorhergesagt.

Da sowohl das Metallatom als auch das Zentrum des Pyrazinrings jeweils Symmetriezentren auf der b-Achse besetzen, kann der Abstand Fe-N(pyz) in einfacher Weise und mit guter Näherung bereits aus dieser Gitterkonstanten abgeleitet werden. Er ergibt sich zu 200.0(2) pm und ist somit um 24 pm kürzer als im $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$. Dieses Ergebnis zeigt deutlich den Einfluß der ungünstigen Elektronenbilanz im Kobaltkomplex.

Die nahezu gleiche Größe der jeweiligen Gitterkonstanten a und c sowie der Winkel β in $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$ und $(Fe(dmgH)_2pyz)_\infty$ deutet auf unveränderte Bindungsverhältnisse im planaren Glyoximato-Metall-Kompexteil hin.

Kristalldaten von $(Fe(dmgH)_2pyz)_\infty$	$(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$
a = 1407(4) pm	a = 1405.9(2) pm
b = 680.0(6) pm	b = 728.0(2) pm
c = 919(2) pm	c = 913.1(3) pm
β = 125.6(1) ^{o}	β = 125.80(3) ^{o}
V = 714.45 x 10^6 pm^3	V = 752.98 x 10^6 pm^3

Tabelle 7

h	k	l	$\sin^2\theta_{beob}$	$\sin^2\theta_{ber}$ x 10^5	Delta
0	0	1	1057	1066	-9
2	0	-1	1262	1261	1
1	1	0	1754	1739	15
1	1	-1	1997	1995	2
2	0	-2	2836	2838	-2
0	0	2	4270	4265	5
2	0	1	4502	4505	-3
0	2	0	5137	5141	-4

Tabelle 8

Die zur Berechnung der Gitterkonstanten herangezogenen Reflexe.

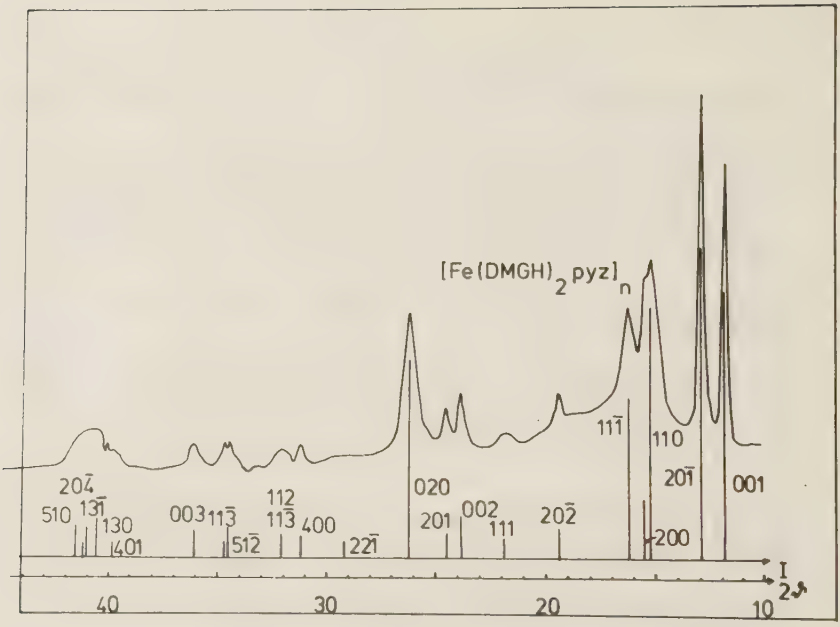


Abb.10

Zählrohraufnahme von $(Fe(dmgH)_2pyz)_\infty$; die berechneten Reflexintensitäten und die zugehörigen h k l Werte sind eingezeichnet.

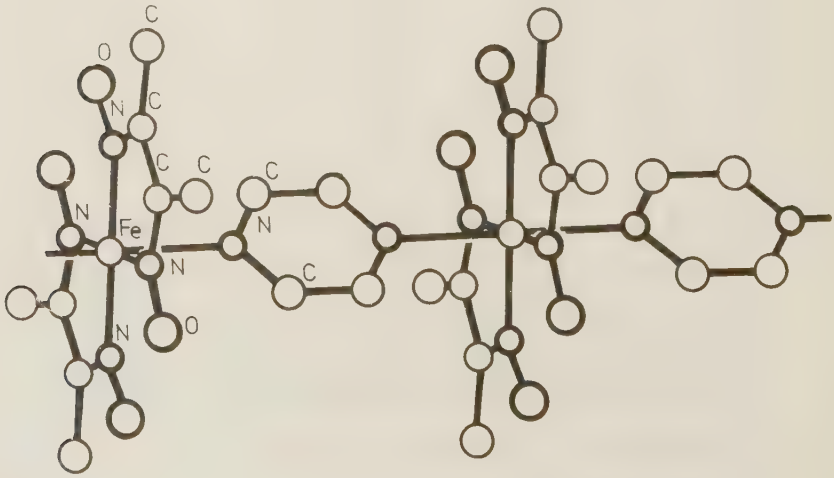
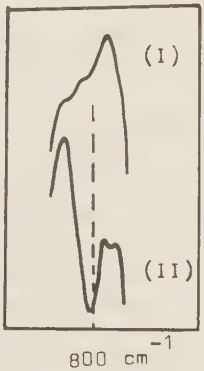


Abb.11

Darstellung eines Auschnitts aus einer Polymerkette von $(Fe(dmgH)_2pyz)_\infty$

II.12. DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON $(Co(dpgH)_2pyz)_\infty$

Diphenylglyoxim reagiert bei erhöhter Temperatur in ammoniakalischer Lösung mit Co(II)-Ionen zu einem planaren Diphenylglyoximato-Komplex, der mit einem Wassermolekül und zwei Ammoniakmolekülen ausfällt. Letztere lassen sich ebenfalls bei 90°C in Wasser / Ethanol 1:1 durch ein Molekül Pyrazin unter Ausbildung einer polymeren Kette ersetzen. Das angefallene dunkelbraune Produkt ist in bekannten Lösungsmitteln unlöslich. Ein Vergleich der out of plane Schwingung zeigt, daß sich das Polymere nahezu vollständig gebildet hat. Die bei 800 cm^{-1} liegende Schwingung deutet eine sehr schwache Metall-Stickstoffbindung an. (Abb.12)



Ausschnitt der IR-Spektren im Bereich der Schwingung der Symmetrie B_{2u} bei 800 cm^{-1}.
(I) $Co(dpgH)_2(NH_3)_2 \times H_2O$
als Vergleich zu
(II) $(Co(dpgH)_2pyz)_\infty$ Abb.12

II.13. DARSTELLUNG VON $(Co(dpgH)_2bpy)_\infty$

Analog zu der zuvor beschriebenen Pyrazinverbindung reagiert der planare Kobalt-bis-diphenylglyoximato-Komplex bei 90°C in Wasser / Ethanol 1:1 mit 4,4'-Bipyridin unter Ausbildung einer unlöslichen Verbindung, in der Kobalt und 4,4'-Bipyridin im Verhältnis 1:1 vorliegen. Das angefallene Produkt ist ebenfalls unlöslich.

II.14. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Die Strukturaufklärung von $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$ und $(Co(dmgH)_2bpy \times 2MeOH)_\infty$ sowie $(Fe(dmgH)_2pyz)_\infty$ beweist, daß es möglich ist, den von Hanack, Seelig und Strähle geforderten Typ einer eindimensional polymeren Komplexverbindung herzustellen. Danach liegt ein quadratisch planares Ligandensystem vor, in welchem π-Elektronen jedoch nur wenig über das Ringsystem delokalisiert sind. Ein Vergleich der Bindungsabstände im einfach komplexierten Liganden $Cu(dmgH_2)Cl_2$ (37) und dem freien Liganden mit der Kobalt-Verbindung zeigt nur geringe Unterschiede in den Abständen. Auch die Elektronendichtefunktion von $dmgH_2$ spricht für eher lokalisierte Doppelbindungen. (38) Die Konjugationssperre an der Wasserstoffbrücke macht zudem ein vollständig delokalisiertes π-System unmöglich. Damit ist eine wichtige Forderung von Seelig für das Auftreten von Leitfähigkeit nicht erfüllt. Dimethylglyoxim ist zwar ein sehr guter Komplexligand, jedoch erweist sich das vollständig delokalisierte und leicht polarisierbare π-System Phthalocyanin für das Auftreten von Leitfähigkeit als besser geeignet. Man findet hier Leitfähigkeitswerte von $2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} cm^{-1}$ für $(Pc\ Fe\text{-}pyz)_\infty$ (39)

Der Heterocyclus Pyrazin verfügt über einige interessante Eigenschaften im Bereich der Komplexchemie. Er kann mit Metallen monomere 1:1 Komplexe (34), dimere 1:2 Komplexe (40-43) und polymere 1:1 bzw 1:2 Verbindungen ausbilden. (44-47)

Mit Phenyllithium in Tetrahydrofuran bildet Pyrazin ein positiv geladenes Tripelion $(Li\text{-}pyz^{+\bullet}\text{-}Li)(Li(C_6H_5)_2)^-$ (48), mit sehr elektronenreichen Verbindungen wie z.B. AlH_3 wird ein Komplex $AlH_3\text{-}pyz^{-\bullet}\text{-}AlH_3$ gebildet; (49) mit MgR_2 entsteht ein neutrales Radikal $MgR\text{-}pyz^{\bullet}\text{-}MgR_2$ (50). Auch Radikalanionen mit Übergangsverbindungen wie z.B. $M(CO)_5\text{-}pyz^{-\bullet}\text{-}M(CO)_5$ mit M = Cr, Mo, W wurden gefunden. (51)

Man sieht hier, daß Pyrazin in der Lage ist, Ladungen über metal to ligand charge transfer Übergänge von einem zum anderen Metallzentrum zu übertragen. Besonders deutlich wird dies bei gemischtvalenten 1:2 Komplexen mit redoxaktiven Metallkomplexen wie z.B. $(Fe(CN)_5(II)\text{-}pyz\text{-}Fe(CN)_5(III))^{4-}$ (43), wobei in einigen Fällen ein symmetrischer Grundzustand dann vorliegt, wenn die Delokalisationsbarriere sehr gering ist. Diese hängt jedoch entscheidend von dem Abstand der Metallionen von dem Brückenligand ab. (52)

Bei geringem Abstand kann dann folgender Prozeß ablaufen:

$$M^{n+}\text{–pyz–}M^{m+} \longrightarrow M^{(n+1)+}\text{–pyz}^{-\bullet}\ M^{m+} \longrightarrow M^{(n+1)+}\text{–pyz–}M^{(m-1)+}$$

Da bei den hergestellten polymeren Kobaltkomplexen der Abstand zum Pyrazin sehr groß ist,kann dieser Ladungsübertragungsmechanismus nicht ablaufen. Obwohl also ein elektronenreiches System vorliegt, ist die Ausbildung eines Radikalanions wegen dieses großen Metall-Ligandabstandes nicht möglich! Elektronenspinresonanzuntersuchungen an $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$ zeigen im Tieffeldbereich kein dem $pyz^{-\bullet}$ zuordenbares Signal. (48) Es wird nur ein bisher nicht simulierbares nicht aufgelöstes Signal bei $g = 2.144$ gefunden.

Über den Brückenliganden Pyrazin können auch magnetische Koppelungen ablaufen. Beispielsweise findet man bei kettenförmigem Mangan$(AcAc)_2$pyz und bei $(Cu(NO_3)_2pyz)_\infty$ antiferromagnetisches Verhalten. (53,54) Diese Kopplung setzt jedoch Wechselwirkungen des spin-tragenden Orbitals im Metall mit dem π-System des Pyrazins voraus. (55)
Im $(Cu(NO_3)_2pyz)_\infty$ bilden die $Cu(NO_3)_2$ Einheiten einen Winkel von 48^o mit der Pyrazinebene (55) und erlaubt damit Überlappung des d_z2 -Orbitals mit dem π-System des Pyrazins. Da beim $(Co(dmgH)_2pyz)_\infty$ bzw $(Co(dmgH)_2bpy)_\infty$ die Winkel zur Pyrazinebene nahe bei 90^o liegen, ist trotz ungepaartem Elektron eine antiferromagnetische Wechselwirkung ausgeschlossen.

Auch der Ligand 4,4'-Bipyridin verfügt über die Möglichkeit der Bildung von Radikalzwischenstufen wie z.B. im CH_3-bpy$^{+\bullet}$-CH_3 und ist damit wie das Pyrazin theoretisch zum Elektronentransfer zwischen Metallzentren fähig. (56) Doch auch hier wirkt sich der große Abstand zum $Co(dmgH)_2$ System ungünstig für einen Ladungsübertrag aus.

4,4'-Bipyridin zeigt im Gaszustand einen Torsionswinkel von 37.2 ^{o} (57); in den entsprechenden Salzen $(CH_3\ bpy\ CH_3)^{2+}\ X^{2-}$ mit X = $CuCl_4^{2-}$, $2I^-$ (58,59)und im festen Zustand ist der Ligand jedoch eben. Bei den bpy Salzen zeigt ein Vergleich der Abstände zwischen den Pyridineinheiten (146.8(7) bzw 144.7(4) pm) mit den Werten im komplexierten Zustand im $(Co(dmgH)_2bpy)_\infty$ (152.2(9) pm), daß in den ersten beiden Fällen leichter Doppelbindungscharakter vorhanden ist und damit Wechselwirkungen zwischen den Pyridineinheiten bestehen. Dies ist beim $(Co(dmgH)_2bpy)_\infty$ nicht der Fall. Dennoch sind die Ringe wohl aus sterischen Gründen eben angeordnet; in einer analogen Verbindung, in welcher (Difluoroborondimethylglyoximato-Nickel(II))$_2$ Einheiten mit 4,4'-Bipyridin überbrückt sind, (60) findet man einen größeren Metall-Metallabstand von 1178 pm in der M-bpy-M Einheit gegenüber 1169 pm im $(Co(dmgH)_2bpy \times 2MeOH)_\infty$ und einen Torsionswinkel im bpy von 34 ^{o}. Elektronentransfer von einer zur anderen Pyridineinheit ist jedoch nur bei planarer Anordnung möglich.

Obwohl keine guten Leitfähigkeitswerte gefunden wurden, zeigen die hergestellten Verbindungen als Modellkomplexe die Variabilität des Konzepts von Hanack, Seelig und Strähle. Der Verbindungstyp kann mit unterschiedlichen Übergangsmetallatomen realisiert werden; auch der Metall-Metallabstand läßt sich durch unterschiedliche Brückenliganden in weiten Grenzen verändern.

Im Fall der Kobalt-Komplexe liegt trotz ihrer ungünstigen Elektronenkonfiguration eine erstaunliche Stabilität gegen Oxidation und thermische Beanspruchung vor. Die erst bei 200 ^{o}C beginnende und überraschenderweise exotherme Zersetzung deutet auf eine hohe kinetische Stabilität hin. Diese Eigenschaft sowie ihre völlige Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln weist diesen neuen Typ polymerer Komplexverbindungen als Brückenglied zwischen Molekülverbindungen und Festkörperverbindungen aus.

III. UNTERSUCHUNGEN AM DREIFACH ÜBERBRÜCKTEN SYSTEM $(Fe(pol)_3)_\infty$

III.1. DARSTELLUNG VON $(Fe(pol)_3)_\infty$

Aus Lithium und Pyrazol (Hpol) läßt man unter N_2 in Toluol bei 90°C Lithiumpyrazolat entstehen, entfernt nach einem Tag Reaktionsdauer das überschüssige Metall. Dann gibt man zu der farblosen Suspension wasserfreies Eisen(III)chlorid hinzu. Es bildet sich sofort ein rostbrauner Niederschlag. Nach 5 Stunden bei 90°C läßt man abkühlen und filtert an der Luft ab. Das gebildete LiCl wird mit viel Ethanol ausgewaschen. Man trocknet im Hochvakuum. Bei Zimmertemperatur getrocknetes Produkt enthält noch einige Moleküle Wasser, die durch Trocknen bei 80°C zum Teil entfernt werden können. Der Komplex ist in polaren und unpolaren Lösungsmitteln unlöslich. Ein anderer Weg der Darstellung wurde 1968 von Seel beschrieben(61); in diesem Fall war die Verbindung jedoch mit metallischem Silber verunreinigt.

III.2. INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN VON $(Fe(pol)_3)_\infty$ und $Fe(Hpol)_3Cl_3 \times HCl$

Zum Vergleich der hergestellten Verbindung mit polymeren und monomeren Pyrazol-Verbindungen wurden die Komplexe Silberpyrazolat (62) und erstmals $Fe(Hpol)_3Cl_3 \times HCl$ hergestellt und infrarotspektroskopisch untersucht.
Das IR-Spektrum von polymerem $(Ag(pol))_\infty$ entspricht weitgehend dem Spektrum von $(Fe(pol)_3)_\infty$. Die höhere Symmetrie im letzteren Fall zeigt sich dadurch, daß im $(Fe(pol)_3)_\infty$ einige Banden nicht aufgespalten sind.

Die monomere Verbindung $Fe(Hpol)_3Cl_3 \times HCl$ wurde durch Zusammenschmelzen von Eisen(III)chlorid und Pyrazol nach Sublimation bei 80°C und 0.01 Torr als orangefarbenes Produkt erhalten. Das Massenspektrum zeigt als höchsten Peak m/e = 403 das Molekül, bei m/e = 36 den HCl Peak. Diese Verbindung wurde hergestellt, um infrarotspektroskopisch die Unterschiede zwischen einfach- und zweifach gebundenem Pyrazol aufzuzeigen. Abb.(13) zeigt die unterschiedlichen Spektren.

III.2.1. FIR-SPEKTRUM VON $Fe(Hpol)_3Cl_3 \times HCl$

Im FIR-Spektrum kann für die Eisen-Stickstoffschwingungen die Absorptionen bei 177 cm^{-1}, 193 cm^{-1}, 218 cm^{-1} und für die Eisen-Chlorschwingungen Absorptionen bei 235 cm^{-1}, 260 cm^{-1} und 290 cm^{-1} zugeordnet werden. Dies entspricht einer Molekülsymmetrie von C_{2v}, bei der drei Schwingungen gefordert werden.

Molekül L_3MX_3 trans : Symm. C_{2v} $(2a_1 + b_1)$

Molekül L_3MX_3 cis : Symm. C_{3v} $(a_1 + e)$

Nach diesen Ergebnissen liegt <u>trans</u>-$Fe(Hpol)_3Cl_3$ vor.

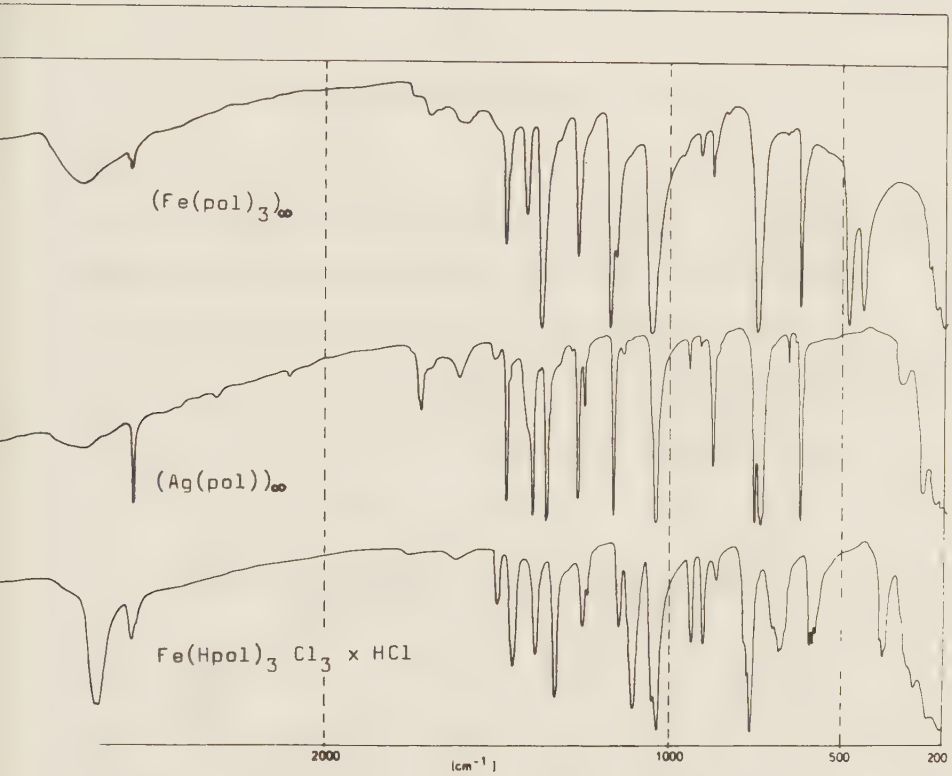


Abb.13

Vergleich der IR-Spektren von $(Fe(pol)_3)_\infty$, $(Ag(pol))_\infty$ und $Fe(Hpol)_3Cl_3 \times HCl$

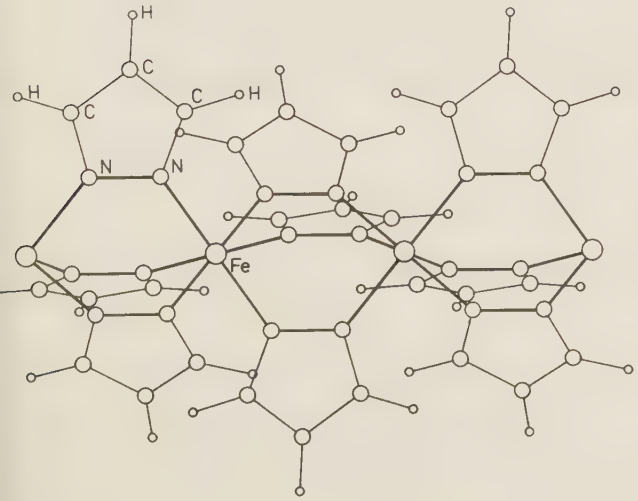


Abb.14

Vermuteter Aufbau von $(Fe(pol)_3)_\infty$

III.3. ELEMENTARANALYSE VON $(Fe(pol)_3)_\infty$

Die Elementaranalysen zeigen trotz gleicher Darstellungsmethode und identischen Infrarotspektren stets leichte Unterschiede in den gefundenen Werten. Das C : N Verhältnis liegt jedoch immer bei 2 : 3. Man muß bei diesen polymeren Komplexen stets berücksichtigen, daß unterschiedliche (aus Ladungsgründen) geforderte Endgruppen die Analysenwerte verändern können.

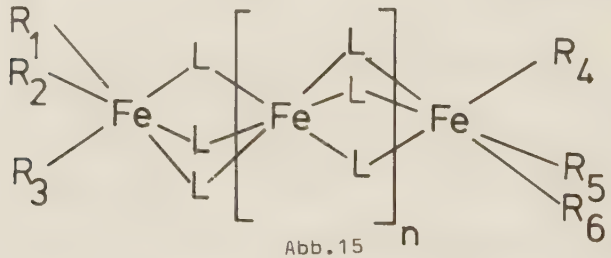


Abb.15

Diese Endgruppen bestehen meist aus H_2O bzw Cl, jedoch können auch Pyrazol, Alkohol, Alkoholat oder Sauerstoffbrücken, welche zu Verzweigungen führen, auftreten. Jede Kette muß dabei durch drei negative Ladungen abgesättigt sein. Ein typisches Beispiel mit n = 40, R_1-R_3 = H_2O und R_4-R_6 = Cl^- sowie 15 Molekülen Wasser ergibt folgende Werte:

C: 40.7 (40.2) N: 30.4 (31.2) H: 4.0 (3.7)

Cl: 1.2 (1.0) Fe: 19.7 (20.4)

Berechnete Werte stehen in Klammer.

III.4. FIR-SPEKTRUM VON $(Fe(pol)_3)_\infty$

Das FIR-Spektrum zeigt bei 222 cm^{-1} eine der Fe-N Valenzschwingung zuordenbare Absorption. Das Fehlen von Absorptionen zwischen 500 cm^{-1} und 600 cm^{-1}, dem Fe-O Valenzschwingungsbereich, zeigt, daß die sauerstoffhaltigen Endgruppen nur einen geringen Teil des Komplexes ausmachen. Die dem freien Pyrazol zugehörige out of plane Schwingung bei 616 cm^{-1} ist im Komplex um 12 cm^{-1} nach 628 cm^{-1} verschoben. Diese Verschiebung wird auch im Silberpyrazolat gefunden.

III.5. THERMISCHE STABILITÄT VON $(Fe(pol)_3)_\infty$

Die Differentialthermoanalyse von $(Fe(pol)_3)_\infty$ zeigt drei Zersetzungspeaks. Die erste Abspaltung beginnt bei 235°C und ist bei 375°C beendet. Thermogravimetrische Untersuchungen zeigen, daß bis zu dieser Temperatur das Wasser und ein Pyrazolat abgespalten wurde. Der zweite Zersetzungsschritt endet bei 412°C und der dritte bei 488°C. Hierbei werden Pyrazolatfragmente abgespalten. Die Zersetzungen sind in allen Fällen endotherm.

III.6. MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN VON $(Fe(pol)_3)$

$(Fe(pol)_3)_\infty$ zeigt bei Zimmertemperatur ein magnetisches Moment von 3.3 B.M. Bei -190°C findet man 2.5 B.M. Die Kurve $1/\chi = f(T)$ gehorcht dem Curie-Weiss'schen Gesetz mit einer Weiss'schen Konstante von Θ = -130°C. Die Messung zeigt keine Feldstärkenabhängigkeit und schließt damit Verunreinigungen durch metallisches Eisen aus. Eine Begründung für das Auftreten von 3.3 bzw 2.5 B.M. kann zur Zeit nicht gegeben werden. Es kann jedoch vermutet werden, daß neben den low spin Polymeren die Endgruppen als high spin Komplexe vorliegen. Nimmt man noch einen hohen Bahnanteil hinzu, dann lassen sich Werte dieser Größenordnung annähern.

III.7. AUSWERTUNG DER MÖSSBAUERSPEKTREN

Von der Verbindung $(Fe(pol)_3)_\infty$ wurde bei 73K und 293K ein Mössbauerspektrum[63)64)] gegen Eisen als Standard aufgenommen. Daraus berechnen sich die chemischen Verschiebungen zu 0.25 mm/sec (73K) und 0.15 mm/sec (293K). Werte dieser Größenordnung deuten auf Eisen in der Oxidationsstufe +III hin. Sie werden für Eisen(III) low spin Komplexe im Bereich von 0.2 bis 0.4 mm/sec gefunden. Die chemische Aufspaltung liegt bei Δ = 0.89 mm/sec (73K) und 0.99 mm/sec (293K). Bei Eisen(III) Komplexen findet man wegen des ungepaarten Elektrons Aufspaltungen um Δ = 0.4 mm/sec. Wird die oktaedrische Symmetrie verzerrt, so treten Werte bis 2.6 mm/sec auf. Die gefundenen Aufspaltungen sprechen also für eine leichte Abweichung des polymeren Komplexes von der O_h-Symmetrie.

III.8. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Als möglicher Typ eines Leiters mit direkten Metall-Metall Wechselwirkungen wurde der Komplex $(Fe(pol)_3)_\infty$ hergestellt und untersucht. Der Vergleich der Infrarot-Spektren von $(Fe(pol)_3)_\infty$ mit der bereits untersuchten polymeren Verbindung $(Ag(pol))_\infty$ und $Fe(Hpol)_3Cl_3 \times HCl$ mit einfach koordinierten Pyrazolmolekülen deutet darauf hin, daß in der untersuchten Verbindung nur zweibindige Pyrazolatmoleküle vorhanden sind. Die vom Eisen bevorzugte oktaedrische Koordination sowie die auf Eisen(III) mit leicht verzerrter oktaedrischer Umgebung deutenden Mössbauerergebnisse weisen auf die beschriebene Struktur $(Fe(pol)_3)_\infty$ hin. Die Leitfähigkeit im Bereich von Isolatoren ist bereits aus dem berechneten Energiediagramm zu sehen, da keine breiten Bänder das Fermi-Niveau kreuzen. Auch bei dieser Verbindung handelt es sich wegen seiner Unlöslichkeit und thermischen Stabilität um einen Festkörperkomplex.

65-72)

IV. KOMPLEXE DES EISENS MIT DEM QUADRATISCH PLANAREN LIGANDENSYSTEM 1.3-Dithiol-2-thion-4.5-dithiolat (dmit)

IV.1. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON $Fe(dmit)_2NBu_4$

Läßt man stöchiometrische Mengen Eisen(III)chlorid in Methanol zur violetten Lösung von $(dmit)Na_2$ [73)74)] in Methanol tropfen, so ändert sich die Farbe nach dunkelbraun. Es wird der lösliche Komplex $Fe(dmit)^-Na^+$ gebildet, welcher durch Kationenaustausch in Form seines iso-Butylammoniumsalzes ausgefällt werden kann. Das so gewonnene Rohprodukt kann aus Aceton mit Isopropanol 1:2 umkristallisiert werden. $Fe(dmit)_2^-NBu_4^+$ ist ein kristallines, schwarzgrünes Pulver, welches in polaren Lösungsmitteln wie z.B. Aceton oder Acetonitril nur wenig mit dunkelbrauner Farbe löslich ist. In THF, Pyridin oder flüssigem Pyrazin bildet sich eine dunkelgrüne Lösung. Nach Evakuieren des Lösungsmittels erhält man den Komplex unzersetzt zurück.

IV.2. INFRAROTSPEKTRUM VON $Fe(dmit)_2NBu_4$

Das Infrarotspektrum ist mit dem der bereits untersuchten Nickel- und Platinkomplexe [77)] sehr gut vergleichbar und zeigt die Anwesenheit von NBu_4^+ durch starke Absorptionen im C-H Valenzschwingungsbereich sowie die Anwesenheit des Liganden anhand seiner C-S Schwingungen bei 1050 cm^{-1} und 890 cm^{-1}.

IV.3. POLAROGRAPHIE VON $Fe(dmit)_2NBu_4$

Das Oxidationsverhalten der Verbindung $Fe(dmit)_2^-NBu_4^+$ wurde mit polarographischen Methoden untersucht. Dabei erwies sich die schlechte Löslichkeit des Komplexes bei 10^oC als nachteilig, zumal diese durch Zugabe des Leitsalzes $NBu_4^+BF_4^-$ (5×10^{-2} mol) ungünstig beeinflußt wurde. Als bestes Lösungsmittel erwies sich Aceton. An einer mit 2000 Umdrehungen pro Minute gedrehten Pt-Elektrode wurde folgende Kurve gefunden:

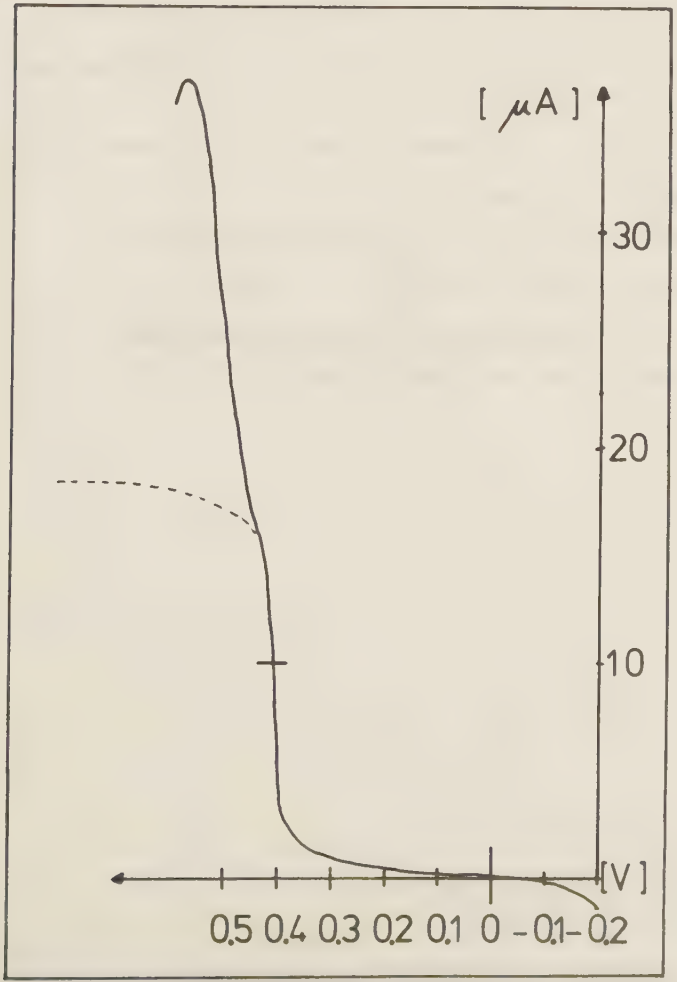


Abb.16

Für das Halbwellenpotential $E_{1/2}$ der Oxidation

$Fe(dmit)_2^- \longrightarrow Fe(dmit)_2 + e^-$

kann man einen Wert von 0.4 Volt abschätzen. Dieser Wert wurde gegen eine Kalomelelektrode (KCl-gesättigt = Saturated Calomel Electrode) gemessen. Die genaue Bestimmung des Potentials erwies sich als schwierig, da sich im Verlauf der Polarographie ein leitendes Depot auf der Elektrode abscheidet. Dadurch wird die Oberfläche der Elektrode vergrößert und der Stromfluß steigt steil an. Dieser Effekt ist für den steilen Anstieg der Kurve verantwortlich und gilt als Hinweis, daß $Fe(dmit)_2^-NBu_4^+$ eine Quelle für ein leitendes Produkt ist. Andere Elektroden wie zum Beispiel C-Graphit und Goldelektroden oder eine Hg-Tropfelektrode führen immer zum gleichen Kurvenverlauf. Führt man die Polarographie in dem Lösungs- und Komplexierungsmittel Pyridin durch, so findet man ein Halbwellenpotential von 0.34 Volt / SCE; die Oxidation wird in diesem System leichter durchgeführt.

Unterzieht man die Verbindung $Fe(dmit)_2^-NBu_4^+$ einer polarographischen Reduktion, dann findet man einen ähnlichen Kurvenverlauf wie bei der Oxidation. Das Reduktionspotential der Verbindung liegt in THF mit einer Quecksilbertropfelektrode mit t = 0.5 sec bei -0.48 Volt. Der Kurvenverlauf deutet auch hier darauf hin, daß sich auf dem Hg-Tropfen eine leitende Verbindung abscheidet.
Die Darstellung von $Fe(dmit)_2^{2-}$ ist auch gezielt möglich, wenn man bei der Reaktion von wasserfreiem Eisen(II)chlorid ausgeht. Die entsprechende Verbindung $Fe(II)(dmit)_2(NBu_4)_2$ fällt in Form großer roter Kristalle an, die jedoch äußerst luftempfindlich sind und daher nicht genauer untersucht wurden.

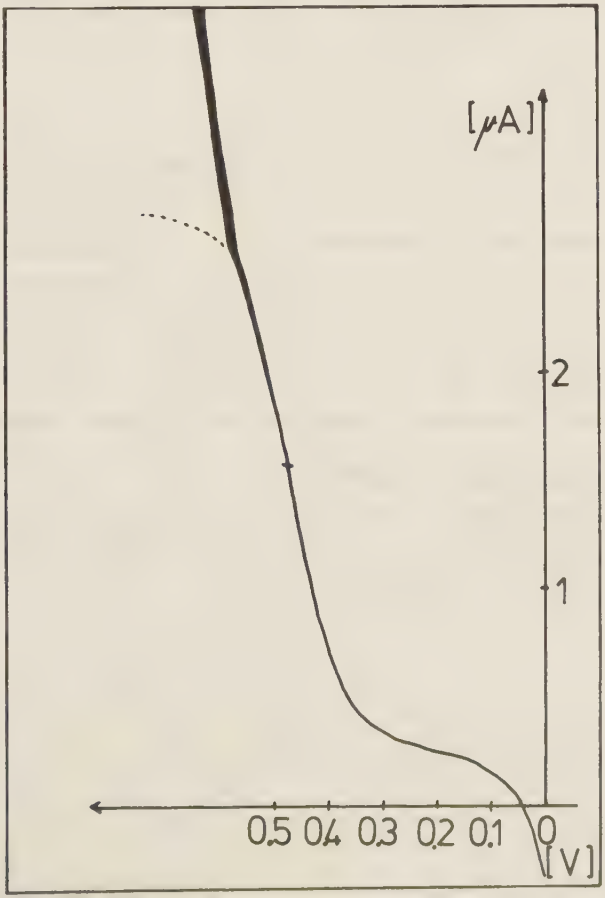


Abb.17

IV.4. MAGNETISMUS VON $Fe(dmit)_2NBu_4$

Die Verbindung zeigt bei Raumtemperatur ein magnetisches Moment von 2.0 B.M. . Dies entspricht einem ungepaarten Elektron des Eisen(III) bei low spin d^5-Konfiguration und schließt bei Zimmertemperatur eine Kopplung der Elektronen benachbarter Komplexe aus. Das magnetische Moment ist feldstärkenunabhängig. Der Magnetismus weist auch darauf hin, daß das Eisen entweder quadratisch planar oder oktaedrisch umgeben ist, da im tetraedrisch umgebenen Eisen keine low spin Komplexe auftreten.

IV.5. MÖSSBAUERSPEKTRUM VON $Fe(dmit)_2NBu_4$

Das Mössbauerspektrum von $Fe(dmit)_2^-NBu_4^+$ zeigt ein weit aufgespaltenes Dublett mit Δ = 2.58 mm/sec, welches für ein isoliertes quadratisch planares System spricht. Die chemische Verschiebung liegt mit δ = 0.38 mm/sec im Bereich, der für Eisen(III)komplexe erwartet wird. Aufspaltung und Verschiebung entsprechen den bereits gefundenen Werten von Δ = 2.58 mm/sec und δ = 0.38 mm/sec; zwar wurde die Verbindung bereits auf anderem Wege synthetisiert(86), jedoch wurde das dort beschriebene zusätzliche schwache Signal zwischen dem Dublett nicht gefunden.

IV.6. RAMAN-SPEKTRUM VON $Fe(dmit)_2NBu_4$

Von der Verbindung $Fe(dmit)_2^-NBu_4^+$ wurde im Bereich von 1700 cm^{-1} bis 1350 cm^{-1} ein Raman-Spektrum aufgenommen; angeregt wurde mit einer Wellenlänge von 5 145 Å und einer Leistung von 40 mW. In diesem Bereich findet man die Raman Resonanzen für die C=C Valenzschwingungen.[75] Man sieht in Abb.(18) zwei auftretende Raman-Signale bei 1460 cm^{-1} und 1580 cm^{-1}. Danach kann vermutet werden, daß in dem Komplex zwei unterschiedliche Ligandenhälften vorliegen, wobei einer lokalisierten Doppelbindung die Resonanz bei 1580 cm^{-1} und einer partiell delokalisierten Doppelbindung die Resonanz bei 1460 cm^{-1} zugeordnet werden kann.

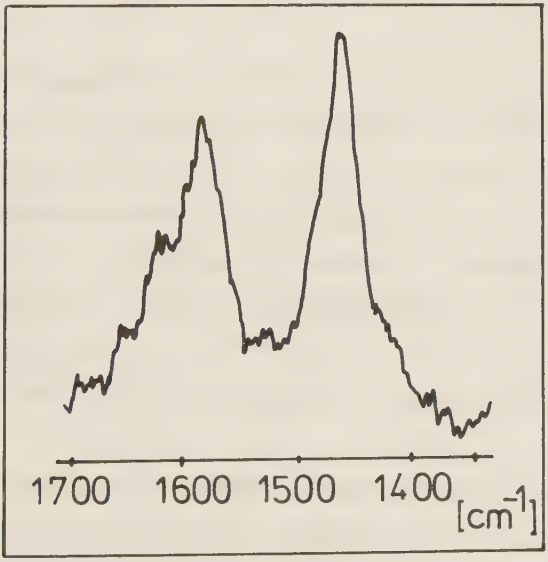


Abb.18
Raman-Spektrum von $Fe(dmit)_2^-NBu_4^+$

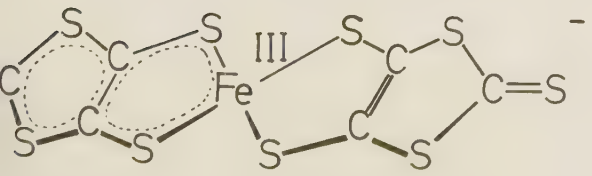


Abb.19
$Fe(dmit)_2^-NBu_4^+$

IV.7. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON $Fe(dmit)_2$

Wie bereits die Polarographie gezeigt hat, läßt sich $Fe(dmit)_2^-NBu_4^+$ zu einer elektrisch leitenden Verbindung oxidieren. Als Oxidationsmittel wird Jod (fest oder gelöst) eingesetzt, wobei jedoch immer Jod oder Lösungsmittel eingelagert wird. "Reinere" Produkte erhält man durch elektrochemische Oxidation. Nach den quantitativen chemischen Analysen findet man jedoch bei allen oxidierten Verbindungen noch 2-3% NBu_4^+, welches sich auch durch Waschen nicht entfernen läßt; es muß also angenommen werden, daß nur eine partielle Oxidation erfolgt ist.

IV.7.1. OXIDATION VON $Fe(dmit)_2NBu_4$ IN ACETON MIT JOD

Wegen der relativ guten Löslichkeit der Ausgangsverbindung in Aceton wurde die Oxidation mit I_2 zunächst in diesem Lösungsmittel durchgeführt. Es bildet sich eine schwarze Verbindung, die pro Formeleinheit ein Molekül Aceton und 1/30 NBu_4^+ enthält. Auch nach eintägigem Evakuieren bei 50°C bleibt der Komplex $Fe(dmit)_2\ (CH_3)_2CO$ 1/30 NBu_4^+ übrig.

IV.7.2. OXIDATION VON $Fe(dmit)_2NBu_4$ IN ACETONITRIL MIT JOD

Im Gegensatz zu der Oxidation in Aceton lagert sich in Acetonitril kein Lösungsmittel an den oxidierten Komplex an. Das gebildete Produkt besteht aus $Fe(dmit)_2$ 1/30 NBu_4^+.

IV.7.3. OXIDATION VON $Fe(dmit)_2NBu_4$ IN CHLOROFORM MIT JOD

In einer heterogenen Reaktion mit I_2 Überschuß gelöst in $CHCl_3$ bildet sich ein Produkt, in welchem elementares Jod eingelagert ist. Die quantitative chemische Analyse ergibt folgende Zusammensetzung: $Fe(dmit)_2 \cdot I \cdot 1/20\ NBu_4^+$.

IV.7.4. ELEKTROCHEMISCHE OXIDATION VON $Fe(dmit)_2NBu_4$

Die elektrochemische Oxidation[76] einer gesättigten Lösung von $Fe(dmit)_2^-NBu_4^+$ in Acetonitril wurde bei 10°C mit $LiClO_4$ (0.1 mol) als Leitsalz bei einer Stromstärke von 1.000(1) µA ausgeführt. Abb.(20) zeigt das Reaktionsgefäß. Die Reaktionsdauer betrug 1-2 Wochen. Als Kathode wurde ein dicker Platindraht verwendet. Als Anode diente ein dünner Pt-Faden mit 0.6 mm Durchmesser, der soweit in eine Glaskapillare eingeschmolzen war, daß er noch ca. 2 cm herausragte. Nach zwei Wochen hatte sich etwa 5 mg Oxidationsprodukt gebildet, welches kurz mit CH_3CN gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wurde. Die Elementaranalyse der Verbindung ergab als Zusammensetzung $Fe(dmit)_2\ 1/35\ NBu_4^+$.

IV.7.4.1. AUFBAU UND BETRIEB EINER ELEKTROLYSEZELLE

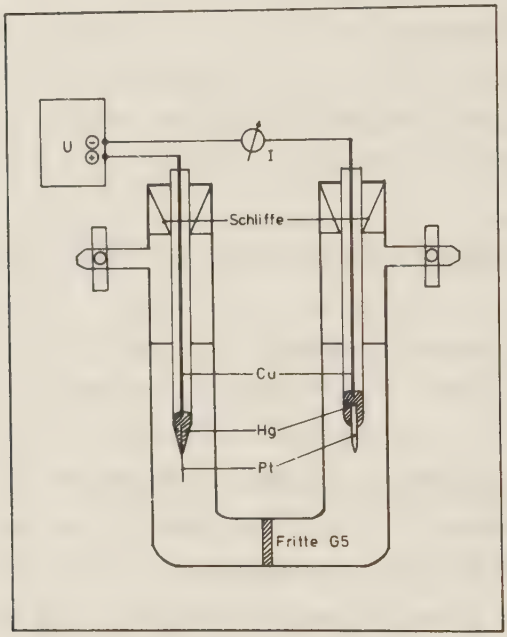


Abb.20

Der Aufbau einer Elektrolysezelle ist in Abb.(20) dargestellt. Zur Reaktionsvorbereitung stellt man zunächst eine 0.1 molare Lösung des Leitsalzes in dem entsprechenden Lösungsmittel her. Es ist dabei von größter Wichtigkeit, daß das Lösungsmittel z.B. Acetonitril sehr sauber, wasser- und sauerstofffrei ist. Diese Lösung wird in zwei Teile geteilt; aus einem Teil wird eine gesättigte Lösung der zu oxidierenden Verbindung hergestellt. Dann füllt man unter Argon die Elektrolysezelle und thermostatisiert auf $10^{o}C$.

Die Anode kann zuvor verschiedenen Behandlungen unterzogen werden. Eine Möglichkeit besteht darin, den oberen Teil des Platin-Drahtes mit einem unlöslichen Lack zu überziehen und nur 0.5 mm an der Spitze unbedeckt zu lassen.
Auch die vollständige Bedeckung des Pt-Drahtes begünstigt in einigen Fällen die Kristallbildung.
In einem anderen Verfahren wird die Platinspitze zu einer kleinen Kugel geschmolzen, um Feldstärkespitzen an den Kanten zu vermeiden. Das Ziel besteht darin, möglichst wenige Kristallkeime zu Beginn einer Elektrolyse zu erzeugen.
Dann wird zunächst ohne die zu oxidierende Substanz elektolysiert, wobei mehrfach umgepolt wird. Man endet bezogen auf die spätere Elektrolyse mit umgekehrter Polung.
Erst jetzt wird die zu oxidierende Verbindung eingefüllt.
Man elektrolysiert bei extrem konstanter Stromstärke von 1.000 μ A, mit einer erlaubten Abweichung von 0.001 μ A.
Der Vorteil einer Elektrolyse bei konstanter Stromstärke besteht darin, daß es nicht nötig ist, das Halbwellenpotential der zu oxidierenden Verbindung genau zu kennen.

Auswahl des Leitsalzes:

Das Leitsalz hat die Aufgabe, elektrische Ladungen zu transportieren und somit für Potentialausgleich an den Elektroden zu sorgen. Es darf mit den zu oxidierenden Substanzen nicht reagieren und muß in den Lösungsmitteln zu einer 0.1 molaren Lösung gelöst werden können. Als besonders günstig erweist sich das Salz $NBu_4^+BF_4^-$. Auch $Li^+ClO_4^-$ erfüllt den gewünschten Zweck.

Auswahl des Lösungsmittels:

Das für die Elektrolyse verwendete Lösungsmittel muß sehr leicht zu reinigen sein. Es wird vorzugsweise mehrfach in Quarzgefäßen destilliert, wobei Wasser und Sauerstoff entfernt werden müssen.Wichtig ist auch, daß das Oxidationspotential des Lösungsmittels über dem der zu oxidierenden Substanz liegt.

Es erweist sich als günstig, wenn sich die Ausgangsverbindung in hoher Konzentration löst. Als bevorzugtes Lösungsmittel wird das für spektroskopische Zwecke verwendete Lösungsmittel Acetonitril verwendet.

Elektrolyse bei konstanter Spannung:

Liegen bei einer zu oxidierenden Verbindung zwei Halbwellenpotentiale sehr eng zusammen, dann sollte man vorzugsweise bei konstanter Spannung oxidieren, da bei konstanter Stromstärke nach dem ersten Oxidationsschritt der zweite angeschlossen wird, und damit eine kontrollierte Oxidation nicht mehr möglich ist.

Man kann dann bei genauer Kenntnis des Halbwellenpotentials die Spannung auf diesen Oxidationsschritt einstellen und vermeidet dadurch, daß auch das zweifach oxidierte Produkt hergestellt wird.

IV.8. INFRAROTSPEKTRUM DER PARTIELL OXIDIERTEN VERBINDUNG

Als typischer Vertreter aller oxidierten Produkte wird das Infrarot-Spektrum der in Acetonitril mit Jod oxidierten Verbindung vorgestellt. Abb.(21)
Hier fällt zunächst eine starke Absorption von 4000 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1}. Diese kann der Anregung eines delokalisierten Elektronengases zugeordnet werden.
Das Fehlen der zum NBu_4^+ gehörigen Schwingungen bei 2900 cm^{-1} (C-H Valenzschwingung) und 1450 cm^{-1} (CH_3-,CH_2= Deformationsschwingungsbereich) weist auf eine nahezu vollständige Oxidation hin. Eine anloge anoxidierte Nickel-Verbindung $(Ni(dmit)_2)_2NBu_4$ absorbiert bei 4000 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1} ebefalls sehr stark; dennoch sind die zum NBu_4^+ gehörigen Schwingungen gut zu erkennen.
Das Spektrum von $Fe(dmit)_2$ ist sehr gut mit den Infrarotspektren von $Ni(dmit)_2$ und $Pt(dmit)_2$ vergleichbar. [77]
Starke Absorptionen findet man im Bereich der C-S Schwingungen bei 1260 cm^{-1}(s.st), 1050 cm^{-1}(s.st) und 880 cm^{-1}(m).
Die Metall-Schwefelschwingung liegt bei 320 cm^{-1}.

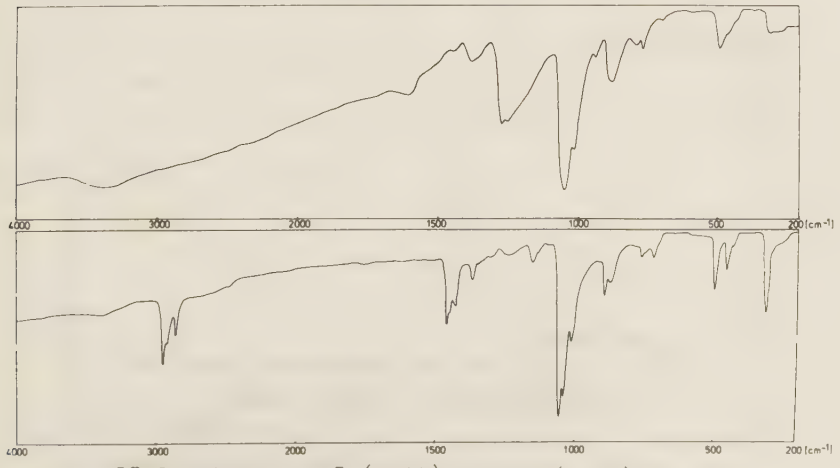


Abb.21 IR-Spektren von $Fe(dmit)_2$ und $Fe(dmit)_2^-NBu_4^+$

IV.9. RAMAN-SPEKTRUM VON $Fe(dmit)_2$

Das in Aceton mit I_2 oxidierte Produkt wurde im Bereich der C=C Valenzschwingungen von 1700 cm^{-1} bis 1460 cm^{-1} ramanspektroskopisch untersucht. Dabei wurde bei 1460 cm^{-1} nur eine starke Bande aufgefunden. Dies zeigt, daß anders als in der nicht oxidierten Ausgangsverbindung zwei gleichwertige Ligandenhälften vorliegen.

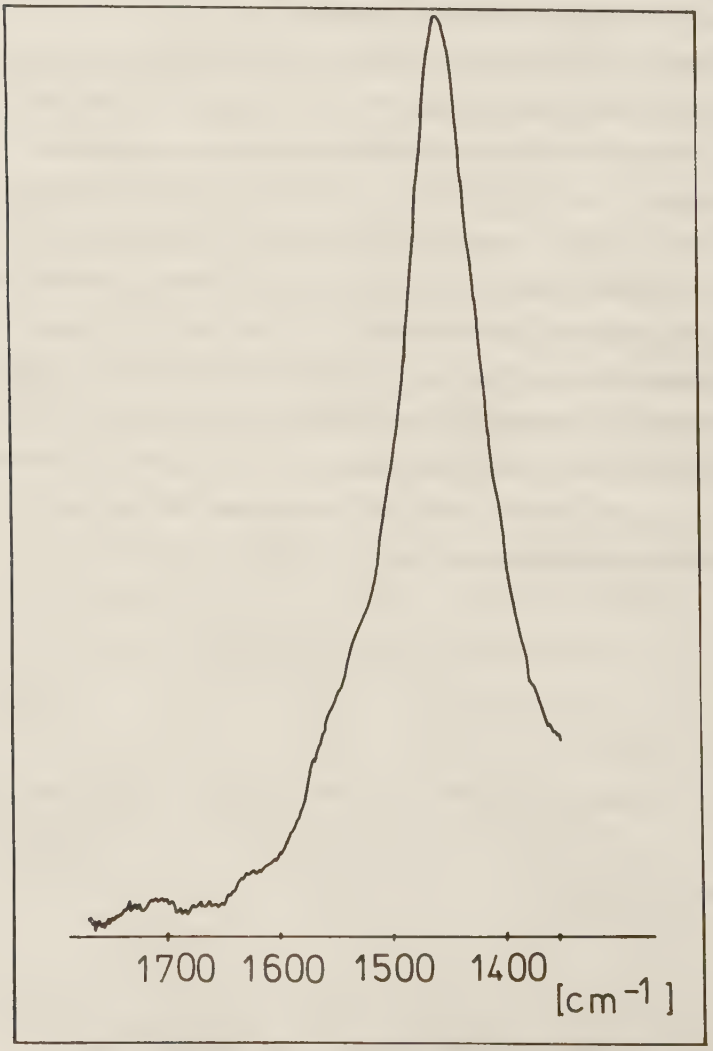


Abb.22

IV.10. MAGNETISCHES VERHALTEN VON $Fe(dmit)_2$

Die elektrochemisch in Acetonitril oxidierte Probe wurde einer magnetischen Messung bei Raumtemperatur unterzogen. Die Verbindung wies ein magnetisches Moment von 2.06 B.M. auf. Die Messung zeigte keine Feldstärkenabhängigkeit. Damit findet man in der oxidierten Verbindung nahezu das gleiche magnetische Moment wie in der Ausgangsverbindung. (2.08 B.M.) Ein Versuch der Erklärung diese Sachverhaltes wird in der Zusammenfassung gegeben.

IV.11. MÖSSBAUERSPEKTRUM VON $Fe(dmit)_2$

Das Mössbauerspektrum von der elektrochemisch oxidierten Probe ergibt ein um 2.1 mm/sec aufgespaltenes Dublett. Die Aufspaltung ist damit um 0.5 mm/sec geringer als beim $Fe(dmit)_2^-NBu_4^+$. Dies deutet darauf hin, daß der planare Komplex noch zusätzlich bisaxiale enge Kontakte zu benachbarten Komplexen hat; die geringe Verzerrung bezüglich einer oktaedrischen Umgebung bewirkt damit auch eine geringere Aufspaltung. Die chemische Verschiebung mit δ = 0.38 mm/sec liegt im gleichen Bereich wie die der nicht oxidierten Verbindung. Damit liegt in beiden Komplexen das Eisen in der Oxidationsstufe +III vor.

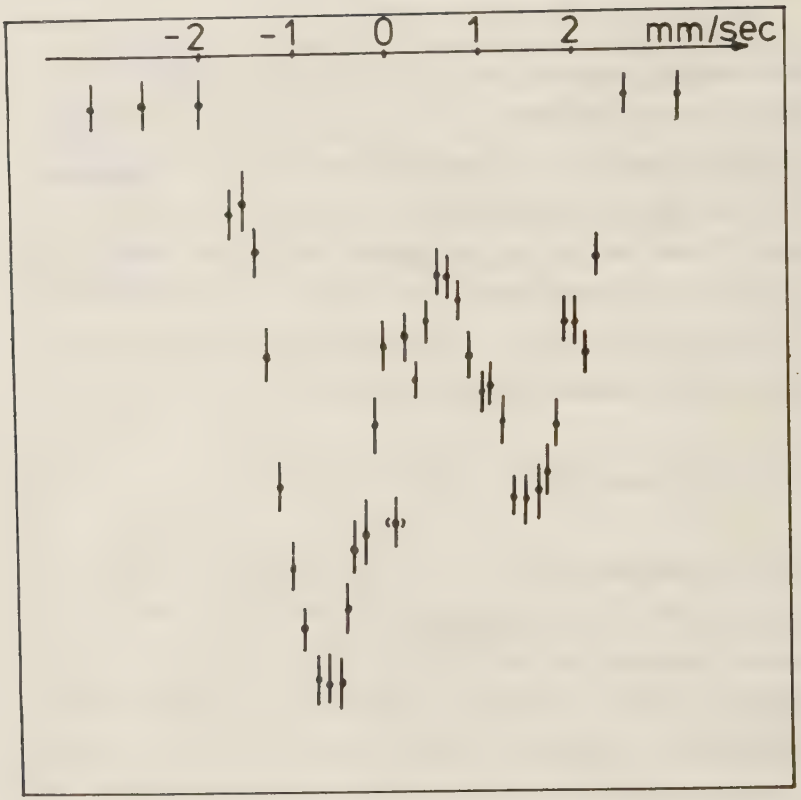


Abb.23

Das Mössbauerspektrum von elektrochemisch hergestelltem $Fe(dmit)_2$. Als Standard wurde eine mit ^{57}Fe angereicherte Eisenfolie verwendet. Gemessen wurde bei 80 K.
Die unterschiedliche Intensität des Signals kann durch eine bevorzugte Anordnung der Kristalle in der Probe sowie durch das Zustandekommen einer magnetischen Vorzugsrichtung in der Verbindung erklärt werden.

IV.12. LEITFÄHIGKEITSMESSUNG VON $Fe(dmit)_2$

Zur Leitfähigkeitsmessung wurden die Proben sorgfältig verrieben und in ein dickwandiges Glasrohr mit Innendurchmesser von 2.5 mm zwischen zwei bewegliche Stempel aus Edelstahl gebracht. Dann wurde der Wechselstromwiderstand gemessen und daraus die Leitfähigkeiten berechnet. Der Druck konnte durch Anziehen einer Schraube erhöht werden, so daß es möglich war, die Leitfähigkeiten in Abhängigkeit vom Druck zu messen. Die angegebenen Meßwerte beziehen sich auf die jeweils höchsten Leitfähigkeiten.
Im Vergleich der unterschiedlich dargestellten Proben untereinander stellt man fest, daß die elektrochemisch oxidierten Proben die besten Ergebnisse aufwiesen. Man fand bei einer Meßfrequenz von 10 kHz eine Leitfähigkeit von $1.1 \times 10^{-1} \Omega^{-1} cm^{-1}$. Die auf chemischem Wege hergestellten Komplexe ergeben Werte zwischen $1 \times 10^{-2} \Omega^{-1} cm^{-1}$ und $1 \times 10^{-1} \Omega^{-1} cm^{-1}$.

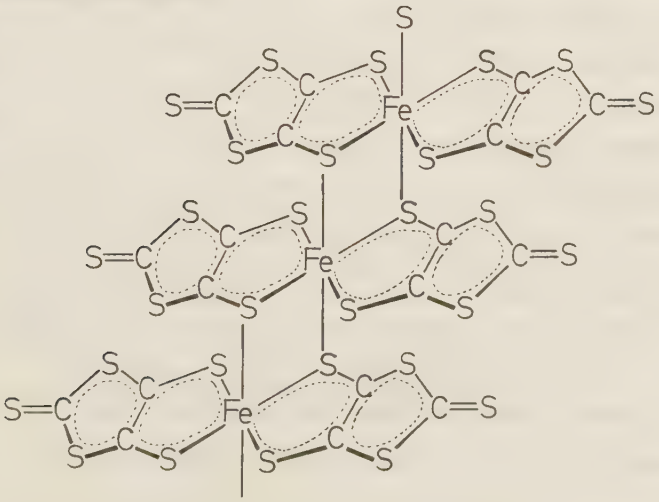


Abb.24 Theoretischer Aufbau von $Fe(dmit)_2$

IV.13. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Die Synthese von leitenden Polymeren vom Typ Eisen-bis(dithiolen) schließt notwendigerweise einen Oxidationsprozess bei ihrer Bildung ein. Dabei bildet der Komplex $Fe(III)(dmit)_2^-NBu_4^+$ ein Ausgangsprodukt für Verbindungen mit Leitfähigkeiten von $10^{-2}\Omega^{-1}cm^{-1}$ bis $10^{-1}\Omega^{-1}cm^{-1}$. In der Leitfähigkeitsskala liegen die meisten Metalle bei $\sigma = 10^{6}\Omega^{-1}cm^{-1}$ bis $10^{4}\Omega^{-1}cm^{-1}$. Eindimensionale Leiter wie TTF/TCNQ oder $(SN)_x$ bei $\sigma = 10^{2}\Omega^{-1}cm^{-1}$, Germanium bei $10^{-2}\Omega^{-1}cm^{-1}$, Silizium bei $10^{-4}\Omega^{-1}cm^{-1}$ und organische Farbstoffe bei $\sigma = 10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$ bis $10^{-10}\Omega^{-1}cm^{-1}$ liegen im Halbleiterbereich. Ab $\sigma = 10^{-12}\Omega^{-1}cm^{-1}$ spricht man von Isolatoren.

Die gefundenen Werte liegen also im Bereich von Halbleitern und lassen sich durch nichtmetallische Leitungsmechanismen wie z.B. π-π-Wechselwirkungen oder Donor-Akzeptorwechselwirkungen erklären. Im Falle der π-π-Wechselwirkungen zeigen Systeme mit ausgedehnten π-Orbitalen der Liganden Energieaustauscherscheinungen hervorgerufen durch eine bestimmte Orientierung der Komplexe im Festkörper. Dabei entstehen durch Orbitalüberlappung ein mit Elektronen voll besetztes Valenzband und ein leeres Leitungsband. Je nach energetischem Abstand dieser beiden Bänder liegen bei geringer Energiedifferenz Halbleiterleitfähigkeiten vor, die dadurch zustande kommen, daß Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband 'tunneln' und dort zum Ladungstransport

zur Verfügung stehen. Die geringe Zahl der Elektronen im Leitungsband bewirkt Leitfähigkeitswerte von $10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$ bis $10^{-7}\Omega^{-1}cm^{-1}$. Bei partieller Oxidation, vorzugsweise mit Jod, werden aus diesen Verbindungen gute elektrische Leiter mit in einigen Fällen metallähnlicher Leitfähigkeit. Die geometrische Anordnung der Moleküle ändert sich in den meisten Fällen nur wenig. Das Dotierungsmittel ist in der Lage, das bereits vorhandene Valenzband teilweise zu leeren und durch diesen Freiraum wird die Möglichkeit zum Ladungstransport gegeben.

Die Untersuchungsergebnisse sprechen bei $Fe(dmit)_2$ für einen planaren Komplex mit einer Stapelanordnung, bei der die Senkrechte auf dem Ligandensystem nicht mit der Stapelachse zusammenfällt. Die für diese geometrische Anordnung hohe Leitfähigkeit von $10^{-1}\Omega^{-1}cm^{-1}$ läßt sich aufgrund des vorher Gesagten nur durch Dotierungseffekte erklären. Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse scheint in diesem Fall der Komplex selbst in Form seines Anions $Fe(dmit)_2^-$ diese Rolle zu übernehmen. Dies läßt sich aus der Anwesenheit von 2-3% NBu_4^+ in allen oxidierten Verbindungen entnehmen. Damit findet jedoch nicht eine oxidative sondern eine reduktive Dotierung statt, bei der zusätzlich Elektronen vom $Fe(dmit)_2^-$ ins Valenzband eingelagert werden und damit den Leitungsmechanismus erklären.

Die Mössbauerergebnisse deuten auch darauf hin, daß analog zu den Phthalocyaninkomplexen das Zentralatom nur eine untergeordnete Rolle spielt; das Eisen bleibt vor und nach der Oxidation in seiner bevorzugten Oxidationsstufe +III. Bei den entsprechenden Nickel-Platin und Kupferverbindungen (77) konnte die Frage nach der Ladung des Zentralatoms bisher nicht geklärt werden. Es werden gemischtvalente Komplexe mit Ladungen von +II bis +IV angenommen.(74) Da die Leitfähigkeitsergebnisse jedoch direkte Metall-Metallwechselwirkungen ausschließen, darf auch hier vermutet werden, daß das Zentralatom nicht in den Oxidationsprozess einbezogen wird.

Für die Erklärung des magnetischen Verhaltens von $Fe(dmit)_2$ stehen zwei unterschiedliche Modelle zur Verfügung. Im ersten Fall kann man die Zusammenlagerung von zwei Molekülen unter Ausbildung eines magnetischen Dimeren annehmen. (78) Damit kann jedoch nicht die verhältnismäßig hohe Leitfähigkeit erklärt werden. Nimmt man jedoch die Bildung einer polymeren Struktur an, dann werden entsprechende Bänder gebildet, in welche die überzähligen Elektronen eingelagert werden können. Damit bleibt auch die aus dem Raman-Spektrum abgeleitete hohe Symmetrie erhalten.

V. CHARGE-TRANSFER KOMPLEXE MIT $Fe(dmit)_2$

V.1. DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON $Fe(dmit)_2TTF$

Tropft man zu einer Lösung von $Fe(dmit)_2^-NBu_4^+$ in CH_3CN eine Lösung von $(TTF)_3(BF_4)_2$ [79] in CH_3CN, so bildet sich sofort ein silbrig glänzender bis schwarzer Niederschlag. Man wäscht mit Acetonitril und trocknet im Hochvakuum. Die Elementaranalyse weist auf das Verhältnis $Fe(dmit)_2$: TTF = 1 : 1 hin. Die getrocknete schwarze Verbindung ist luftstabil.

V.2. INFRAROTSPEKTRUM VON $Fe(dmit)_2TTF$

Das Infrarotspektrum zeigt neben den Absorptionen des Eisenkomplexes $Fe(dmit)_2^-$ auch dem Tetrathiofulvalen zuzuordnende Absorptionen. Im hergestellten Komplex ist das TTF positiv geladen; dies läßt sich aus der Verschiebung der out of plane Schwingung zu ν = 670 cm^{-1} belegen.([80]) Im TTF^0 liegt diese Absorption bei 618 cm^{-1}, in TTF^+ Salzen findet man sie bei 665 cm^{-1}. Auch die Verschiebung der C-S Schwingungsabsorption von 785 cm^{-1} für TTF^0 zu 820 cm^{-1} für TTF^+ Salze und 815 cm^{-1} für $Fe(dmit)_2^-TTF^+$ spricht für diese Tatsache. Die zum Komplexliganden dmit gehörenden Schwingungen deuten dementsprechend auf einen negativ geladenen Komplex. Abb.25

V.3. BESTIMMUNG DER LEITFÄHIGKEIT VON $Fe(dmit)_2TTF$

Die Leitfähigkeit wurde wie oben beschrieben an einer pulverförmigen Probe bei Zimmertemperatur gemessen. Es ergab sich bei einer Meßfrequenz von 10 kHz ein Wert von $\sigma = 1.3 \times 10^{-2} \Omega^{-1} cm^{-1}$.

V.4. MÖSSBAUERSPEKTRUM VON $Fe(dmit)_2TTF$

Die Quadrupolaufspaltung von 2.6 mm/sec läßt erkennen, daß das Eisen ohne bisaxialen Kontakt als quadratisch planares Ligandensystem vorliegt; die chemische Verschiebung von 0.3 mm/sec weicht nur wenig von der der Ausgangsverbindung ab. Nach diesen Ergebnissen müssen die Komplexe $Fe(dmit)_2^-$ einen großen Abstand untereinander aufweisen, so daß die Leitfähigkeit nur über die schwach überlappenden äußeren Komplexteile von $Fe(dmit)_2^-$ verlaufen kann.

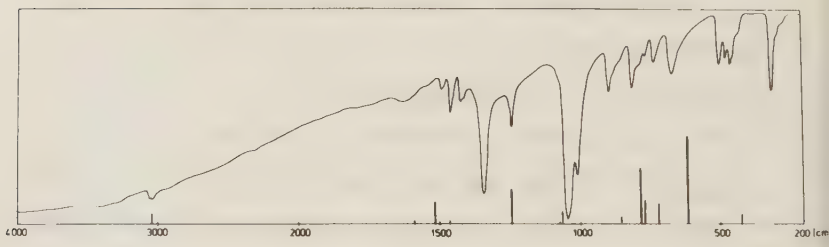


Abb.25

IR-Spektrum von $Fe(dmit)_2TTF$. Die Bandenlagen des neutralen Tetrathiofulvalenmoleküls sind eingezeichnet.

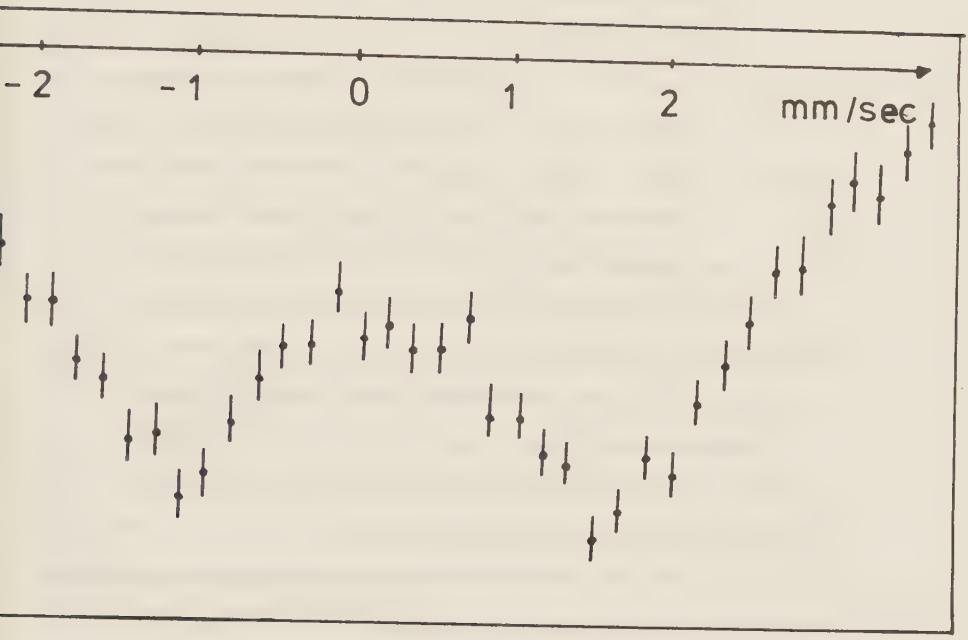


Abb.26

Mössbauerspektrum von $(Fe(dmit)_2)TTF$ gemessen gegen angereicherte Eisenfolie bei 80 K.

V.5. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Das hohe Interesse an Donor-Akzeptor Komplexen läßt sich dadurch erklären, daß von diesem Verbindungstyp D-A Paare gefunden wurden, welche bei tiefer Temperatur und unter hohem Druck Supraleitfähigkeit zeigen. Beim Akzeptor TMTSF (Tetramethyltetraselenofulvalen) bildet die Verbindung $(TMTSF)_2PF_6$ eindimensionale TMTSF Stapel, in welchen die Moleküle leicht gegeneinander versetzt sind. Umgeben sind diese Stapel von PF_6^--Säulen. Ein Zusammenspiel dieser Komponenten erzeugt Stapel negativer Ladungsdichte (PF_6^-) und positiver Ladungsdichte (TMTSF). Unter 12 000 Atmosphären Druck und bei 0.9 K verliert diese Verbindung den elektrischen Widerstand und geht in einen supraleitenden Zustand über. Infrarotabsorptionen im Bereich der Bindungsenergie von Cooper-Paaren lassen den Mechanismus der Supraleitfähigkeit nach Little(2) vermuten.
Andere Donor-Akzeptorkomplexe werden bei tiefen Temperaturen zu Isolatoren, da sich die Abstände zwischen den Molekülen eines Stapels ändern und damit eine ungleiche Verteilung der Valenzelektronen auftritt. In einem Stapel sind die Ladungen unterschiedlich dicht gepackt, man findet das Entstehen einer 'Ladungsdichtewelle' (Charge Density Wave) und erhält damit durch Aufspaltung des teilweise gefüllten

Valenzbandes in ein gefülltes und ein leeres Band einen Isolator. Diese Effekte sind bisher nicht vorausberechenbar; daher ist es im Augenblick nicht möglich, die Eigenschaften eines Donor-Akzeptorpaares vorherzusagen. Es gibt jedoch einige Bedingungen, die ein gut leitender D-A Komplex erfüllen muß.[81)82)] Dazu gehört die hohe Symmetrie der Moleküle, durch welche die zusätzliche Aufspaltung der Bänder verhindert wird. Hohe Polarisierbarkeit und geringe Molekülgröße sind ebenfalls wichtig. Der Akzeptor muß eine hohe Elektronenaffinität haben; er spielt beim Auftreten von Supraleitfähigkeit eine entscheidende Rolle. Das Ionisationspotential des Donors muß dementsprechend niedrig liegen, auch muß die Möglichkeit zum partiellen Elektronentransport gegeben sein. Die empirisch gefundene Formel: (83)

$$E_{1/2}\,(D \rightarrow D^{+} + e^{-}) - E_{1/2}\,(A + e^{-} \rightarrow A^{-}) = 0.1 \text{ bis } 0.4\ V$$

kann in einigen Fällen günstig für die Wahl des Donor-Akzeptorpaares angewendet werden. Ansonsten gibt das Experiment Auskunft darüber, ob zwei Komponenten eine leitende oder supraleitende Verbindung ergeben.

Der Komplex $Fe(dmit)_2$ erfüllt einige für einen Akzeptor geforderte Bedingungen; er ist planar, symmetrisch und hat eine hohe Elektronenaffinität von 0.42 V/SCE. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem von TCNQ-Br_2 (84) ($E_{1/2}$ = 0.41 V/SCE). Letztgenannte Verbindung gibt mit dem Donor TTF ($E_{1/2}$ = 0.30 V/SCE) einen Komplex mit $\sigma = 0.2\,\Omega^{-1}cm^{-1}$. Er gehört wie die in unserem Fall hergestellte Verbindung mit $\sigma = 0.01\,\Omega^{-1}cm^{-1}$ zu den schwach leitenden D-A Paaren.

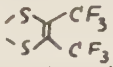
Unter Berücksichtigung der Mössbauerergebnisse kann man bei $(Fe(dmit)_2)TTF$ nicht die Ausbildung von getrennten Komplexstapeln vorschlagen, da die Quadrupolaufspaltung keine bisaxialen Kontakte anzeigt. Diese Ergebnisse sowie die aus dem Infrarotspektrum abgeleitete Ladungsverteilung spricht für Donor-Akzeptorstapel der Form DADADADA. Die Leitfähigkeit kommt über die schwache π-Überlappung zwischen den Komplexstapeln zustande.

Donor : TTF

Akzeptor : Fe(dmi

Abb.27

Verbindungen dieses Typs wurden bereits strukturell untersucht. Dabei bildet der Komplex $Cu(C_4F_6S_2)_2^-TTF^+$ alternierende Stapel längs der c-Achse. Die Vergleichsweise geringe Leitfähigkeit von $\sigma = 10^{-9}\Omega^{-1}cm^{-1}$ bei diesem Komplex liegt wohl an der geringen Ausdehnung des π-Systems



welche eine π-Überlappung zu den nächsten Molekülen nahezu ausschließt.

In der Literatur (85) wird die Struktur von vielen Donor-Akzeptorkomplexen mit Tetrathiofulvalen in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt.

VI. DARSTELLUNG EINES EINDIMENSIONALEN POYMEREN KOMPLEXES MIT $Fe(dmit)_2$ ALS QUADRATISCH PLANAREM LIGANDENSYSTEM UND PYRAZIN ALS BRÜCKENLIGANDEN

VI.1. REAKTION DES OXIDIERTEN KOMPLEXSYSTEMS $Fe(dmit)_2$ MIT PYRAZIN

Bei der Reaktion von $Fe(dmit)_2$ $x(CH_3)_2CO$ mit Pyrazin in einer Ampulle bildet sich bei 80^oC ein dunkelroter bis schwarzer Komplex. Nach dem Abziehen von überschüssigem Pyrazin bleibt eine Verbindung übrig, in der pro $Fe(dmit)_2$ ein Molekül Pyrazin enthalten ist. Im Massenspektrum sieht man bei m/e = 80 die Anwesenheit von Pyrazin. Im Infrarotspektrum findet man ebenfalls Hinweise auf koordiniertes Pyrazin, und zwar durch eine Absorption bei 1400 cm^{-1}, welche zusätzlich zu den Absorptionen von $Fe(dmit)_2$ auftritt und einer Gerüstschwingung der Symmetrie B_{3u} (34) zugeordnet wird. Die um 1600 cm^{-1} nur bei einfach gebundenem Pyrazin auftretende Gerüstschwingungsabsorption fehlt bei dieser Verbindung; daraus kann geschlossen werden, daß der Heterocyclus in der Symmetrie D_{2h} vorliegt. Daß er sich zweifach koordiniert und einen polymeren Komplex gebilde wird durch die Tatsache unterstützt, daß die gebildete Verbindung anders als die Ausgangsverbindung nicht in Pyridin löslich ist.Auch in anderen Lösungsmitteln ist die Verbindung unlöslich.

VI.2. MÖSSBAUERSPEKTRUM VON $(Fe(dmit)_2 \times (CH_3)_2CO \times pyz)_\infty$

Die relativ geringe Quadrupolaufspaltung von $\Delta = 1.9$ mm/sec ist charakteristisch für oktaedrisch koordiniertes Eisen, so daß daraus gefolgert werden kann, daß axial gebundene Komplexliganden anwesend sind. Die chemische Verschiebung liegt bei 0.23 mm/sec, entsprechend dreiwertigem Eisen.

VI.3. LEITFÄHIGKEIT VON $(Fe(dmit)_2 \times (CH_3)_2CO \times pyz)_\infty$

Die Leitfähigkeit der hergestellten Probe liegt bei $\sigma = 3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1}$ und ist damit etwas schlechter als bei den unverbrückten Komplexen.

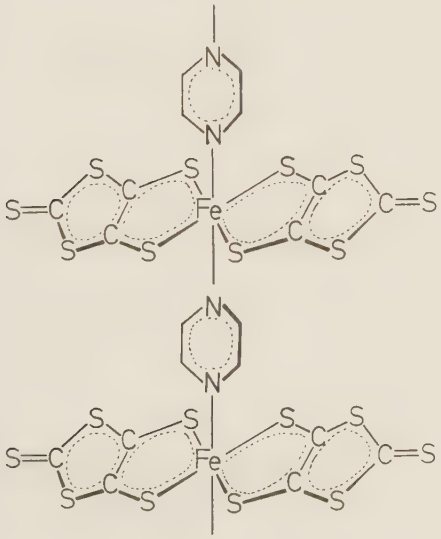


Abb.28

Vermuteter Aufbau von $(Fe(dmit)_2pyz)_\infty$

VI.4. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß der Ligand Pyrazin in der Lage ist, die bisaxialen Koordinationsstellen des planaren Ligandensystems unter Ausbildung einer polymeren Verbindung zu besetzen. Dies kann aus der Anwesenheit des stärksten Signals im Massenspektrum bei m/e = 80, welches dem Pyrazin zugeordnet wird, geschlossen werden. Die Unlöslichkeit der Verbindung in Pyridin gegenüber dem in diesem Lösungsmittel vermutlich unter Komplexierung löslichen Ausgangskomplex sowie die relativ geringe Quadrupolaufspaltung im Mössbauerspektrum deuten ebenfalls darauf hin, daß ein polymerer Komplex $(Fe(dmit)_2pyz)_\infty$ vorliegt. Vorversuche haben auch gezeigt, daß die Verbindung ohne eingelagertes Lösungsmittel darstellbar ist.

VII. EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkung

Alle Komplexverbindungen mit Eisen als Zentralatom werden unter Luft- und Wasserausschluß in einer Stickstoffatmosphäre dargestellt. Die verwendeten Lösungsmittel werden sorgfältig getrocknet und destilliert. Die Glasgeräte werden am Hochvakuum von Wasser und Sauerstoff befreit.

VII.1. ALLGEMEINE DARSTELLUNG DER Bis(dimethyl- und diphenylglyoximato) KOMPLEXE MIT PYRAZIN BZW 4,4'-BIPYRIDIN ALS BRÜCKENLIGAND

Jeweils 10 mmol $CoSO_4 \times 7\ H_2O$ (2.81 g) werden in 100 ml Wasser/Methanol 1:1 gelöst, mit Weinsäure komplexiert und mit Ammoniakwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Man fügt nun 20 mmol Dimethylglyoxim (2.32g) oder Diphenylglyoxim (4.80 g) hinzu und erhitzt im letzteren Fall auf 90°C. Dabei entstehen die entsprechenden Diammino-gyoximatokomplexe. Der Diammino-diphenylglyoximatokomplex fällt als Feststoff aus und kann isoliert werden.
Man fügt nun 10 mmol Pyrazin (0.8 g) oder 4,4'-Bipyridin (1.56 g) hinzu und läßt über Nacht rühren. Das gebildete Produkt wird abfiltriert, mit Wasser und Methanol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Analysen: E_{ber};(E_{gef})

$Co(dpgH)_2(NH_3)_2 \times H_2O$	C:57.1(56.8)	N:14.3(13.5)	H:5.1(4.8)
$(Co(dmgH)_2pyz)$	C:39.0(39.2)	N:22.8(22.6)	H:4.9(5.0)
$(Co(dmgH)_2bpy)$	C:48.5(48.1)	N:18.9(19.0)	H:5.0(5.3)
$(Co(dpgH)_2pyz)$	C:62.2(61.8)	N:13.6(13.4)	H:4.2(4.2)
$(Co(dpgH)_2bpy)$	C:65.9(65.2)	N:12.1(11.6)	H:4.3(4.2)

VII.1.1. DARSTELLUNG DER MONOMEREN VERBINDUNG

$Fe(dmgH)_2(pyz)_2$

Zur Darstellung von $Fe(dmgH)_2(pyz)_2$ wurden 600 mg $Fe(dmgH)_2(pyr)_2$ (1.35 mmol) in 700 mg Pyrazin (8.7 mmol) 12 Stunden lang auf 80 °C erhitzt. Durch gelegentliches Anlegen von Vakuum wurde das frei werdende Pyridin abgezogen. Danach entfernte man das überschüssige Pyrazin durch sechsstündiges Evakuieren. Die entstandene rote Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe löslich.

Analysen:

$Fe(dmgH)_2(pyz)_2$	C:43.1(42.4)	N:25.1(24.7)	H:5.0(4.9)

VII.1.2. POLYMERISATIONSREAKTION DER MONOMEREN VERBINDUNG

Die Verbindung $Fe(dmgH)_2(pyz)_2$ (104 mg = 0.23 mmol) unter Stickstoff in CH_2Cl_2 gelöst polymerisiert im Verlauf von 10 Stunden zu der violetten Verbindung $(Fe(dmgH)_2pyz)_\infty$.

Analysen:

$(Fe(dmgH)_2pyz)_\infty$	C:39.1(38.5)	N:22.9(22.5)	H:4.9(5.0)

VII.2. DARSTELLUNG VON $(Fe(pol)_3)_\infty$

Überschüssiges Lithium und 20 mmol Pyrazol (1.36 g) reagieren in Toluol bei 90°C zu weißem Lithiumpyrazolat. Man entfernt nach einem Tag überschüssiges Lithium und gibt dann frisch sublimiertes $FeCl_3$ (812 mg=5mmol) hinzu. Es bildet sich ein rostbrauner Niederschlag. Man läßt noch 5 Stunden bei 90°C weiterreagieren, filtert nach dem Abkühlen an Luft ab und wäscht das gebildete LiCl mit viel Ethanol aus. Dabei nimmt das Produkt etwa zwei Moleküle Wasser auf. Durch erhitzen auf 80°C über drei Stunden kann man einen Teil des Wassers entfernen.

Analysen:

$Fe(pol)_3 \times 0.8\ H_2O$ C:39.8(39.9) N:30.4(30.4) H:3.9(3.3)

VII.3. DARSTELLUNG VON $Fe(Hpol)_3Cl_3 \times HCl$

Eisen(III)chlorid reagiert mit Pyrazol in der Schmelze zu einem orangefarbenen Feststoff. Das Produkt kann durch Sublimation bei 80°C und 0.01 Torr gereinigt werden.

Analysen:

$Fe(Hpol)_3Cl_3 \times HCl$ C:26.8(26.5) N:20.8(20.5) H:3.2(3.0)
Cl:35.2(34.0)

VII.4. DARSTELLUNG VON $Fe(dmit)_2NBu_4$

Zu einer Lösung von MeONa in Methanol gibt man 2 mmol $dmit(COPh)_2$ (0.81 g), worauf sich die Lösung dunkelrot färbt. Dazu tropft man eine Lösung von 1 mmol frisch sublimiertem $FeCl_3$ (0.16 g) in 20 ml Methanol . Die Lösung zeigt jetzt eine dunkelbraune Farbe. Beim Zutropfen von 1 mmol NBu_4Br (0.3 g) in Methanol fällt bereits ein dunkelgrüner Niederschlag aus. Man läßt über Nacht im Kühlschrank stehen und frittet dann unter N_2 ab. Gewaschen wird mit 50 ml Isopropanol. Aus Aceton : Isopropanol 1 : 1 kann man umkristallisieren.

Analysen:

$Fe(dmit)_2^-NBu_4^+$ C:38.3(38.4) N:2.0(2.0) H:5.2(5.2)

VII.5. DARSTELLUNG VON $Fe(dmit)_2$

VII.5.1. HETEROGENE REAKTION

Bei Raumtemperatur läßt man 0.1 mmol $Fe(dmit)_2NBu_4$ (0.69 g) in 50 ml Chloroform aufgeschlämmt mit überschüssigem Jod etwa 10 Stunden lang unter Rühren reagieren. Dann frittet man ab, wäscht mit Acetonitril und trocknet am Hochvakuum.

Analysen:

$Fe(dmit) \times I \times 1/20\ NBu_4^+$

C:13.9(13.9) N:0.12(0.1) H:0.3(0.3)

VII.5.2. HOMOGENE REAKTION

Zu einer konzentrierten Lösung von $Fe(dmit)_2^-NBu_4^+$ in A) Aceton bzw B) Acetonitril tropft man eine stöchiometrische Menge Jod in dem entsprechenden Lösungsmittel langsam zu. Der im Verlauf der Reaktion gebildete kolloidale Niederschlag wird mit einer Fritte G5 abfiltriert. Man wäscht mit Aceton bzw Acetonitril und trocknet im Hochvakuum.

Analysen:

A) $Fe(dmit)_2 \times (CH_3)_2CO \times 1/30\ NBu_4^+$

C: 22.3(22.2) N:0.01(0.1) H:1.4(1.4)

B) $Fe(dmit)_2 \times 1/35\ NBu_4^+$

C: 17.0(16.9) N:0.09(0.1) H:0.2(0.3)

VII.5.3. DARSTELLUNG DURCH ELEKTROCHEMISCHE OXIDATION

Beschreibung siehe Kap. IV.7.4.

VII.6. DARSTELLUNG VON $Fe(dmit)_2TTF$

Man löst 2 mmol $Fe(dmit)_2^-NBu_4^+$ (1.38 g) in 200 ml Acetonitril und tropft zu dieser Lösung 1 mmol $(TTF)_3(BF_4)_2$ in 50 ml Acetonitril bei einer Reaktionstemperatur von -5^oC zu. Dabei fällt ein feiner, silbriger Niederschlag aus, der abgefrittet wird, mit 3 x 20 ml Acetonitril gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wird.

Analysen:

$Fe(dmit)_2^-TTF^+$ C:22.1(22.3) N:0.0(0.0) H:0.6(0.5)

VII.7. DARSTELLUNG VON $Fe(dmit)_2 \times (CH_3)_2CO \times pyz$

Die Anlagerung von Pyrazin an den Eisenkomplex wird in einer abgeschmolzenen Ampulle mit Pyrazinüberschuß bei einer Reaktionstemperatur von 80°C durchgeführt. Man läßt drei Tage reagieren. Das gebildete rotbraune Produkt wird mit Acetonitril gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Analysen:

$Fe(dmit)_2 \times (CH_3)_2CO \times pyz$

C:22.6(22.3) N:4.8(4.8) H:1.7(1.8)

VIII. VERWENDET RECHENPROGRAMME

Im Verlauf dieser Arbeit wurden folgende Rechenprogramme verwendet:

GUINIER	Algol-Programm zur Auswertung von Pulveraufnahmen, K.Krogmann, Karlsruhe 1967
GIVER	Algol-Programm zur Berechnung theoretischer Beugungswinkel und zur Verfeinerung von Gitterkonstanten, K.Krogmann, Karlsruhe 1967
CAAPMONO	Basic-Programm zur Indizierung von Pulveraufnahmen monokliner Substanzen, H.-N. Adams und I.Walker, Tübingen 1979
MOLGEO	Algol-Programm zur Berechnung "bester" Ebenen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate sowie von Winkeln zwischen Flächen bzw Geraden, W.Rutten, H.Geise und B.Hesper, Laboratorium voor Kristallchemie der Rijksuniversiteit, Utrecht 1963
CAD 4-LP	Algol-Programm zur Lorentz- und Polarisationskorrektur der Meßwerte aus dem Automatischen Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Firma ENRAF-NONIUS, U.Müller und M. Weishaupt, Marburg/Tübingen 1971/1976
SHELX-76	Fortran-Programm für Kristallstrukturbestimmungen, G.Sheldrick, Cambridge 1976

CAAPGEO Basic-Programm zur Berechnung von Abständen und Winkeln, I.Walker und H.-N. Adams, Tübingen 1979

ORTEP Fortran-Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen mit Hilfe eines off-line Magnetband-Zeichengerätes, C.K.Johnson, Oak Ridge National Laboratory Tennesse 1965, bearbeitet von E.Elbrachter P.C.Haegele, H.Kreibohm und N.Krier, Ulm-Wiblingen 1973

STRANSO Fortran-Programm zur Umwandlung von SHELX-Ausgabedaten in ORTEP-Eingabedaten, H.-N.Adams, Tübingen 1979

LAZY Programm zur Berechnung theoretischer Röntgen-

PULVERIX und Neutronenstrahlenbeugungsintensitäten, K.Yvon, W.Jeitschko und E.Parthe, Genf 1977

Die Zeichnungen mit dem Programm ORTEP wurden an der Rechenanlage CDC 3300, alle übrigen Programme auf der Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen ausgeführt.

IX. LITERATURZITATE

1) J.BARDEEN, L.N.COOPER, J.R.P.SCHRIEFFER
Phys.Rev. 108,1175 (1957)

2) W.A.LITTLE Phys.Rev. 134A,1416 (1964)

3) H.J.KELLER; Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals; PLENUM PRESS,New York and London (1977)

4) W.E.HATFIELD; Molecular Metals; PLENUM PRESS, New Yorkand London (1979)

5) K.BECHGAARD, D.JEROME; Spektrum d.Wiss. Sept.1982,38

6) J.S.MILLER, A.EPSTEIN; Progr. Inorg. Chem. 20,1 (1976)

7) H.SIXL; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83,399 (1979)

8) J.H.PERLSTEIN; Angew.Chem.89.534 (1977)

9) H.SHIRAKAWA, S.IKEDA; Polym.I.,2,231 (1971)

10) W.M.WALSH, F.WUDL, G.A.THOMAS, D.NAEWAJEK, J.T.FLAUSER, P.A.LEE, T.POEHLER; Phys.Rev.Lett.,45,829 (1980)

11) T.J.MARKS; Polym.Prepr.Am.Chem.Soc.,Div.Polym. Chem.23,124 (1982)

12) C.J.SCHRAMM, P.R.STOJAKOVIC; Science 200,47 (1978)

13) K.KROGMANN; Z.Anorg.Allg.Chem.,358,97 (1968)

14) F.P.BURT; J.Chem.Soc.,1910,1171

15) M.HANACK, F.F.SEELIG, J.STRÄHLE; Z.Naturforsch.,34a, 983 (1979)

16) F.F.SEELIG; Z.Naturforsch.34a,986 (1979)

17) W.KAIM; J.Organomet.Chem., ,215,337 (1981)

18) C.CREUTZ,H.TAUBE; J.Am.Chem.Soc.,3988 (1969)

19) J.BEATTICE, C.RASTON, A.WHITE; J.Chem.Soc.Dalton Trans.,1977,1121

20) F.F.SEELIG; Mol.Cryst.Liq.Cryst.81,285 (1982)

21) W.KOCH; unveröffentlichte Ergebnisse

22) S.AJAO APEYEMI, E.C. JOHNSON, F.J.MILLER, T.J.MEYER; Inorg.Chem.,12,2370 (1973)

23) Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4, Firma ENRAF-NONIUS, Delft

24) G.M.SHELDRICK, Programmsystem SHELX zur Kristallstrukturanalyse, Cambridge 1976

25) L.PAULING; The Nature of the Chemical Bond, Ithaka, New York 1960

26) C.ELDER; Inorg.Chem.,7,1117 (1968)

27) L.E.GODYCKI, R.E.RUNDLE; Acta Cryst.6,487 (1953)

28) P.J.WHEATLEY; Acta Cryst.10,182 (1957)

29) W.W.ADAMS, P.G.LENHERT; Acta Cryst. B29,2412 (1973)

30) M.J.HEEG, R.C.ELDER; Inorg.Chem.19.932 (1980)

31) L.RANDACCIO, N.BRESCIANI-PAHOR, P.J.TOSCANO L.G.MARZILLI; Inorg.Chem.20,2722 (1981)

32) C.J.E.KEMPSTER, H.LIPSON; Acta Cryst. B28,3674 (1972)

33) A.HARGREAVES, S.H.RIZIVI; Acta Cryst. 15,365 (1962)

34) J.ZAREMBOWITCH, L.BOKOBZA-SEBAGH; Spectrochim.Acta 32A,605 (1976)

35) F.KUBEL; Diplomarbeit Tübingen 1979

36) K.YVON, W.JEITSCHKO, E.PARTHE; J.Appl.Crystallogr. 10,73 (1977) Lazy Pulverix, Program to calculate theoretical X-ray and neutron diffraction powder patterns

37) C.L.RASTON, B.W.SKELTON, A.H.WHITE; Austr. J.Chem., 33,1519 (1980)

38) B.M.CRAVEN, C.H.CHANG, D.GOSH; Acta Cryst., 35B,2962 (1979)

39) O.SCHNEIDER, M.HANACK; Angew.Chem.,92,391 (1980)

40) M.HERBERHOLD, M.SÜSS-FINK; Z.Naturforsch.,31b,1489 (1976)

41) H.E.TOMA, P.S.SANTOS; Can.J.Chem.,55,3549 (1977)

42) J.W.LAUHER; Inorg.Chim.Acta 39,119 (1980)

43) F.FELIX, A.LUNDI; Inorg.Chem.,17,1782 (1978)

44) K.BODERSEN, N.NACHE, G.LIEHR; Z.Anorg.Allg.Chem. 409,1 (1974)

45) R.G.VRANKA, E.L.AMMA; Inorg.Chem.,5,1020 (1966)

46) S.AMBE, F.AMBE; J.Inorg.Nucl.Chem.,35,1109 (1973)

47) Y.MATHEY, C.MAZIÈRES, R.SETTEN; Inorg.Nucl.Chem.Lett., 13,1 (1977)

48) S.A.AL-BADAWI, T.E.GOUGH; Can.J.Chem.,48,2798 (1970)

49) W.KAIM; Z.Naturforsch., B37, 783 (1982)

50) W.KAIM; Angew.Chem.94,150 (1982)

51) W.KAIM; Inorg.Chim.Acta 53,L151 (1981)

52) M.J.POWERS, T.J.MEYER; J.Am.Chem.Soc.,102,1289 (1980)

53) F.CARIATI, D.GALIZZIOZI, F.MORAZZONI; Inorg.Nucl. Chem.Lett.,9,743 (1973)

54) H.W.RICHARDSON, W.E.HATFIELD; J.Am.Chem.Soc.,98,835 (1976)

55) A.SANTORO, A.D.MIGHEL, C.W.REIMANN; Acta Cryst.,B26,979 (1970)

56) S.HÜNIG, H.BERNETH; Top.Curr.Chem.,92,1 (1980)

57) A.ALMENNINGEN, O.BASTIANSEN; Kgl.Norske Videnskab. Selskabs.Skrifter 1958,1

58) J.H.RUSSELL, S.C.WALLWORK; Acta Cryst.B25,1691 (1969)

59) M.M.MAHMOUD, S.C.WALLWORK; Acta Cryst.B32,440 (1976)

60) F.S.STEPHENS, R.S.VAAG; Inorg.Chim.Acta 42,139 (1980)

61) F.SEEL, V.SPERBER; Angew.Chem.,80,38 (1968)

62) S.TROFIMENKO; Chem.Rev.72,497 (1972)

63) E.FLUCK; J.of Inorg.Chem. and Radiochem.,6,433

64) R.H.HERBER; Progr.Inorg.Chem.,8,1 (1967)

65) N.C.DEESE, D.A.JOHNSON, A.W.Cordes; Inorg.Chem.,20,1519 (1981)

66) W.MORI, T.SAKURAI, A.NAKAHARA; Inorg.Chim.Acta,65,L51 (1982)

67) G.MINGHETTI, G.BANDITELLI, F.BONATI; Inorg.Chem.,18,658 (1979)

68) R.B.KING, A.BOND; J.Organomet.Chem.,46,653 (1972)

69) D.A.JOHNSON, W.C.DEESE, M.L.HOWE; Inorg.Nucl.Chem. Letters,16,53

70) W.ANDRUCHOW, D.G.KARRAKER; Inorg.Chem.,12,2194 (1973)

71) S.TROFIMENKO; J.Am.Chem.Soc.,91,5410 (1969)

72) F.SEEL, J.RODRIAN; Liebigs Ann.Chem.,1974,1784

73) K.HARTKE, T.KISSEL, J.QUANTE, R.MATUSCH; Chem.Ber.,113, 1898 (1980)

74) G,STEIMECKE, H.J.SIELER, R.KIRMSE, E.HOYER; Phosphorus and Sulfur,7,49 (1979)

75) G.N.SCHRAUZER, V.P.MAYWEG, H.W.FINCK, W.HEINRICH; J.Am.Chem.Soc.,88,4604 (1966)

76) L.EBERSON, K.NYBERG; Adv. in Physic.org.Chem.12,1 (1976)

77) L.VALADE, M.BOUSSEAU, P.CASSOUX; unveröffentlichte Ergebnisse

78) MCLEVERTY; Organometal.Chem.Rev.B.6,712 (1970)

79) R.D.BEREMAN, D.NALEWAJEK; J.Inorg.Nucl.Chem., 43,523 (1981)

80) R.BOCIO, C.PECILE; J.Phys.Chem.Solid St.Phys.,13,6205 (1980)

81) J.FERRARIS, D.O.COWAN, V.WALATKA, J.H.PERLSTEIN; J.Am.Chem.Soc.,95,948 (1973)

82) A.F.GARITO, A.J.HEEGER; Acc.Chem.Res.,7,232 (1974)

83) L.V.INTERRANTE; An.New York Acad.Sc.,313,407 (1978)

84) R.C.WHELAND, J.L.GILLSON; J.Am.Chem.Soc.,98,3916 (1976)

85) J.A.IBERS, L.J.PACE, J.MARTINSEN, B.M.HOFFMANN; Structure and Bonding 50,1 (1982)

86) H.POLESCHNER, E.FANGHANEL; J.Prakt.Chem.,323,919 (1981)

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

E.Bayer, W.Braun, G.Gauglitz, F.Gönnenwein, G.Häfelinger
H.Hagenmaier, V.Hoffmann, M.Hanack, G.Jung, S.Kemmler-Sack,
W.Kraus, D.Krug, U.Kunze, E.Lindner, I.P.Lorenz, H.Mauser,
E.Müller, H.Oberhammer, D.Oelkrug, H.Pauschmann,
G.Pausewang, E.Pracht, A.Rieker, W.Rüdorff, W.Rundel,
F.F.Seelig, H.Stegmann, J.Strähle, H.Suhr, W.Voelter,
W.Zeil

Lebenslauf

Am 25. Mai des Jahres 1953 wurde ich, Frank Kubel, als Sohn des Technikers Gerhard Kubel und seiner Ehefrau Hildegard in Grötzingen,Kreis Nürtingen, geboren. Ab 1960 besuchte ich die Volksschule in Nürtingen und wechselte 1964 auf das Max-Planck Gymnasium über. Dort legte ich 1972 mein Abitur ab. Auf meine Bewerbung wurde ich zum Wintersemester 1972/73 für das Studienfach Chemie zugelassen. Nach Beendigung des Sommersemesters 1973 zog mich die Bundeswehr zum Grundwehrdienst ein. Während dieser Zeit legte ich die Physikprüfung im Rahmen der Vordiplomsprüfung in Chemie ab. Nach meiner Entlassung als Unteroffizier der Reserve nahm ich im Wintersemester 1974 das Chemiestudium wieder auf und schloß im März 1976 das Vordiplom in Chemie ab. Der mündliche Teil des Hauptdiploms fand im März 1979 in meinem 11. Studiensemester statt. Danach fertigte ich unter Anleitung von Prof.Dr.J.Strähle meine Diplomarbeit bis Dezember 1979 an. Das Thema lautete: "Darstellung und Charakterisierung polymerer und oligomerer Eisen (II) Komplexe als Beispiel eines neuen Typs eindimensionaler Leiter".
Seit 1980 arbeite ich im Institut für Anorganische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. J. Strähle an meiner Dissertation. Ab März 1982 bis September 1982 konnte ich am Centre National de la Recherche Scientifique unter Anleitung von Maître de Recherche P. Cassoux einen Teil der Doktorarbeit anfertigen. Das Thema der Arbeit lautet: "Synthese, Struktur und Eigenschaften eindimensionaler polymerer Übergangsmetallkomplexe" .
Seit Oktober 1982 bin ich Wissenschaftlicher Angestellter im Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen.